Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Dizertační práce

Plzeň 2011 Ing. Václav Šatava

Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd

Dizertační práce

k získání akademického titulu doktor

v oboru

Fyzika plazmatu a tenkých vrstev

Ing. Václav Šatava

Reaktivní magnetronová depozice vybraných oxidových vrstev a jejich vlastnosti

školitel: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Datum státní doktorské zkoušky: 26.6.2008

Datum odevzdání práce:30.6.2011

Plzeň 2011

University of West Bohemia in Pilsen
Faculty of Applied Sciences

Dissertation thesis

subbmitted for the degrese of Doctor of Philosophy
in the field of
Plasma Physics and Physics of Thin Films

Ing. Václav Šatava

Reactive magnetron sputtering of selected oxide films and their properties

Supervisor: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Date of the state doctoral exam: 26.6.2008
Date of submitting: 30.6.2011

Pilsen 2011

Předkládám k posouzení a obhajobě dizertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž seznam je její součástí.

Na tomto místě bych chtěl upřímně poděkovat prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc., za jeho cenné odborné rady ale i životní moudra a prof. RNDr Jaroslavu Vlčkovi, CSs., za vytvoření motivujícího prostředí. Dále bych chtěl poděkovat svým kolegům za jejich pomoc při řešení nejen odborných problémů a příjemný pracovní kolektiv a RNDr. Vratislavu Peřinovi, CSc., za provedené analýzy. Velmi děkuji také rodičům, kteří mi byli vždy oporou, a mé přítelkyni, která mi velmi pomohla k dokončení této práce.

Obsah

I Úvod 1

II Současný stav problematiky 3

1 Formování tenkých vrstev ……..……4

1.1 Nukleace a růst vrstev…...……4

2 Strukturní zónové modely ……..…….6

2.1 Vývoj strukturních zónových modelů …..……..….6

2.2 Strukturní zónový model pro plazmovou depozici a iontové leptání …...……..8

3 Metody přípravy tenkých vrstev ……...11

3.1 Napařování ……...……12

3.2 Magnetronové naprašování……13

3.2.1 Princip naprašování duálním magnetronem……..……..….14

3.2.2 Duální magnetron pracující v pulzním režimu ……...16

3.3 Reaktivní naprašování….……..….17

3.3.1 Hysterézní efekt ……..…18

3.3.2 Metody regulace procesu v přechodovém módu ……..….19

3.3.3 Bergův model reaktivního naprašování ……..21

3.3.4 Vliv depozičních parametrů na hysterézní efekt ……...…23

3.3.5 Povrchová kinetika na povrchu terče a koeficient ulpění ……..…..25

3.3.6 Nestability výboje při reaktivním naprašování …….……..27

4 Oxidační odolnost a teplotní stabilita materiálů …..……..28

4.1 Oxidační odolnost materiálů…….…..28

4.1.1 Základy termodynamiky procesu oxidace ……..29

4.1.2 Základy kinetiky procesu oxidace ……30

4.1.3 Rychlostní zákony při izotermickém ohřevu ……..……...30

4.1.4 Difúze v pevných látkách ……..32

4.2 Teplotní stabilita materiálu ……....33

5 Základní vlastnosti a struktura vybraných oxidů ……....34

5.1 Oxid křemičitý SiO_2 ……35
5.2 Oxid hlinitý Al_2O_3 ……35
5.3 Oxid titaničitý TiO_2 ……36
5.4 Oxid zirkoničitý ZrO_2 ……36
5.5 Thialit Al_2TiO_5 ……37
5.6 Zirkon silikát $ZrSiO_4$ ……37

III Cíle dizertační práce 39

IV Metody zpracování 41

1 Depoziční systém ……42
1.1 Depoziční komora, čerpací systém a přívody plnů……42
1.2 Zdroje proudu ……44
1.2.1 Zdroj DORA MSS-10 ……44
1.2.2 Zdroj IAP 1010 (EN Technologies)……46
1.3 Terče magnetronů ……47

2 Substráty a jejich příprava před depozicí ……48

3 Analýzy tenkých vrstev ……49
3.1 Měření tloušťky vrstev ……50
3.2 Měření vnitřního pnutí σ ……50
3.3 Měření mechanických vlastností vrstev ……52
3.4 Určení fázového složení vrstev……55
3.5 Určení prvkového složení vrstev ……56
3.5.1 Metoda rentgenové fluorescenční spektroskopie……56
3.5.2 Rutherfordova metoda zpětně odražených iontů (RBS) ……57
3.6 Měření transmitance vrstev ……57
3.7 Termogravimetrická analýza ……58
3.8 Měření povrchové drsnosti ……59

V Výsledky a diskuze 61

1 Vytváření krystalických vrstev Al-Ti-O a jejich vlastnosti ……62
1.1 Depoziční podmínky……63

1.2 Vliv teploty substrátu na prvkové složení ……64
1.3 Vliv teploty substrátu a množství Ti na strukturu a tvrdost vrstev ……67
1.4 Oxidační odolnost a teplotní stabilita vrstev……71

2 Ochranné vrstvy Si-Zr-O odolné proti teplotnímu cyklování ve vzduchu až do 1400°C ……75

2.1 Vliv průtoku kyslíku na depoziční rychlost a parciální tlak kyslíku ……76
2.2 Vliv průtoku kyslíku na prvkové složení vrstev ……78
2.3 Vliv průtoku kyslíku na strukturu a mechanické vlastnosti vrstev……79
2.4 Výběr vrstvy pro žíhací procesy s teplotním cyklováním……80
2.5 Krystalizace vrstev indukovaná tepelným žíháním……81
2.6 Vliv doby žíhání t_a na strukturu vrstvy ……83
2.7 Mechanické vlastnosti vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$ ……84
2.8 Oxidační odolnost systému $Si_{31}Zr_5O_{64}$ vrstva/substrát ……86
2.9 Srovnání oxidační odolnosti vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$ a $Al_{31}Ti_7O_{62}$ ……88

3 Vysokorychlostní reaktivní magnetronová depozice transparentních vrstev Si-Zr-O a jejich vlastnosti ……90

3.1 Regulace depozice vrstev v přechodové oblasti pomocí cirkulujícího výkonu P_C ……90
3.2 Vliv nastavení pracovního bodu depozice na transparenci vrstev ……92
3.3 Depoziční podmínky transparentních Si-Zr-O vrstev……94
3.4 Vliv hustoty průměrného efektivního výkonu W_{ta} na depoziční rychlost a_D……96
3.5 Vliv zvyšování W_{ta} na prvkové složení ……98
3.6 Vliv zvyšování W_{ta} na strukturu a optické vlastnosti vrstev ……98
3.7 Mechanické vlastnosti vrstev ……101
3.8 Povrch terče v závislosti na jeho zatížení……103

VI Závěry **104**

VII Literatura **107**

Citovaná literatura……..……108

Seznam prací dizertanta ……..113

Seznam použitých zkratek **115**

Anotace **116**

Evidenční list **118**

Kapitola I

Úvod

Úvod

Dnešní doba je charakterizována zvyšujícími se nároky na kvalitu výrobků současně se snižováním výrobních nákladů a klesající produkcí škodlivých emisí. Těchto, na první pohled, protichůdných vlastností lze dosáhnout využitím vyspělých technologických postupů a použitím nejmodernějších materiálů. To klade zvýšené nároky na kvalitu lidských zdrojů v oblasti materiálového inženýrství, které prodělává v současnosti velký rozvoj, zejména v oblasti povrstvovacích procesů. Mezi vyspělé povrstvovací procesy bezesporu patří reaktivní magnetronové naprašování, které dokáže dát základnímu materiálu zcela unikátní vlastnosti. K jejich efektivnímu rozvoji je však nezbytné těsné propojení aplikované vědy s moderním průmyslem.

V posledních letech se kladou velké naděje do materiálů s nanostrukturním a nanokompozitním uspořádáním matrice. Tyto materiály dosahují vyšších mechanických vlastností, tepelné stability i oxidační odolnosti ve srovnání s konvenčními materiály. Produkce těchto materiálů v objemové formě je však velmi finančně a technologicky náročná, proto se dnešní průmysl zaměřuje na jejich aplikaci ve formě tenkých vrstev. Tyto aplikované materiály ve formě tenkých vrstev nejčastěji snižují opotřebení cyklicky namáhaných součástek, umožňují použití vyšší pracovní teploty, snižují odrazivost či propustnost elektromagnetického záření v požadovaných vlnových délkách, a proto nalézají nejvíce uplatnění v automobilovém, leteckém, optickém a kosmickém průmyslu. Mezi velmi nadějné nanokrystalické materiály tenkých vrstev se jeví keramické vrstvy na bázi oxidu hliníku nebo křemíku, u kterých lze očekávat dobré optické a oxidační vlastnosti současně s vysokou tvrdostí.

Předložená dizertační práce se proto zabývá vyšetřováním mechanických vlastností, oxidačního chování a teplotní stability vrstev materiálových systémů Al-Ti-O a Si-Zr-O a významným zvýšením depoziční rychlosti transparentních vrstev Si-Zr-O.

Kapitola II

Současný stav problematiky

Současný stav problematiky

Tato kapitola shrnuje nejdůležitější poznatky, které jsou nezbytné pro splnění cílů dizertační práce. Je proto zaměřena na tvorbu tenkých vrstev, metody jejich příprav, oxidační odolnost a teplotní stabilitu. Poslední část této kapitoly shrnuje nejdůležitější vlastnosti vybraných oxidů.

1 Formování tenkých vrstev

Průběh formování tenkých vrstev má zásadní význam pro výsledné vlastnosti vrstvy. Proto je důležitá znalost mechanismu vytváření tenkých vrstev a jejího vlivu na strukturu. V prvotní fázi jejího vzniku (nukleace) dopadají atomy na povrch substrátu a začínají na něm kondenzovat. Tento jev je i v dnešní době složité vyšetřovat, proto ani v současné době není zcela jasné, zda existuje jednoznačně vymezená hranice mezi koncem nukleace a začátkem růstu zárodků. A to i přesto že tato raná fáze vytváření tenkých vrstev byla vyšetřována metodou HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) [1]. Problémy spočívají v přípravě dokonale čistého povrchu substrátu a okolního prostředí.

1.1 Nukleace a růst vrstev

V nejranější fázi tvorby tenkých vrstev tedy kondenzuje velký počet atomů nebo molekul plynu a zůstává již trvale na substrátu. Zde vytvářejí vysoce pohyblivé klastry nebo ostrůvky. V této fázi do sebe začleňují předchozí zárodky dopadající atomy a klastry s rozměrem menším než je *kritický rozměr* [1]. V další fázi dochází ke splývání ostrůvků. Tento jev je nazýván *koalescence*. Koalescence snižuje hustotu ostrůvků a to má za následek odkrývání substrátu, kde pak dochází k další nukleaci. V poslední fázi dochází k pokrytí celého substrátu a tenká vrstva je již kompaktní.

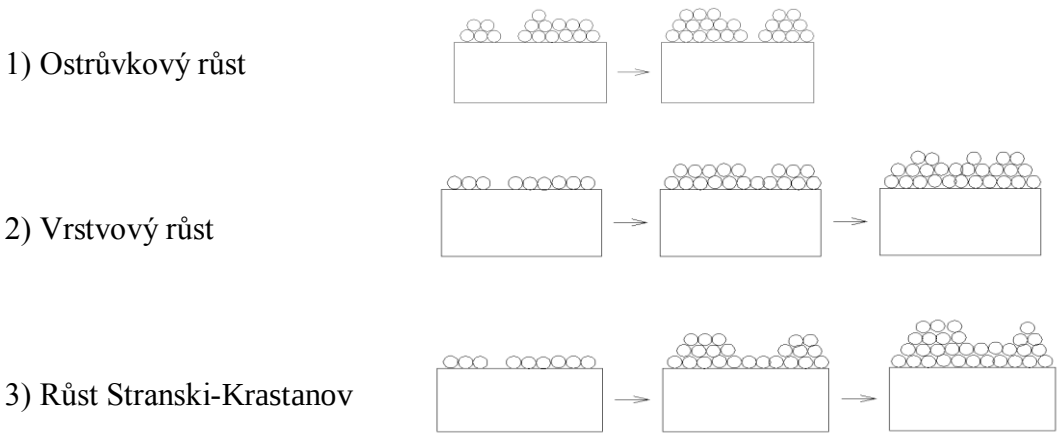
Vznik většiny vrstev je možné popsat třemi základními růstovými módy [1]:

(1) ostrůvkový (Volmer - Weber)
(2) vrstvový (Frank - van der Merwe)
(3) Stranski Krastanov

Tyto růstové módy jsou schématicky znázorněny na obr. II-1. Ke vzniku vrstev ostrůvkovým módem dochází v případě, pokud nejmenší stabilní klastry nukleují na substrátu a rostou ve třech směrech tak, aby se vytvořily ostrůvky. To nastává, pokud atomy deponované látky jsou silněji vázány mezi sebou než k substrátu. Tento růstový mód nejčastěji vykazují systémy kovů deponované na izolátory, krystaly alkalických halogenidů, grafitu a na slídové substráty.

U vrstvového módu nastává růst nejmenších stabilních zárodků ve dvou rozměrech, což má za následek tvorbu rovinných monovrstev. V tomto růstovém módu jsou atomy mnohem silněji vázány k substrátu než mezi sebou. První úplná monovrstva je pak pokryta slaběji vázanou druhou monovrstvou. Nejdůležitějším příkladem tohoto růstového módu je monokrystalický epitaxní růst polovodičových vrstev.

Růstový mód Stranski-Krastanov je kombinací výše zmíněného ostrůvkového a vrstvového módu. V tomto případě po vzniku jedné nebo více monovrstev se další vrstvový růst stává energeticky nepříznivým a začínají vznikat ostrůvky. Tento přechod od dvourozměrného k třírozměrnému růstu není dosud zcela pochopen, ale jeho příčinou může být jakýkoliv faktor, který narušuje monotónní pokles vazebné energie charakteristický pro vrstvový mód.



Obr. II-1: Schématické znázornění základních růstových módů tenkých vrstev [1].

Růst zrn má za následek pokles volné energie v mezirozhraní doprovázené celkovým poklesem počtu zrn v hraniční oblasti. V případě nanokrystalických materiálů je však velká část objemu na hranicích zrn. Proto je velké množství volné energie z mezirozhranní uskladněno právě na hranicích zrn, ta poskytuje velkou řídící sílu pro růst zrn v těchto materiálech. Energie uvolněná z hranic zrn při jejich růstu je tak velká, že ji lze i přímo měřit, např. kalorimetrickou metodou.

2 Strukturní zónové modely

Strukturní zónové modely se snaží popsat a vysvětlit strukturu vrstvy pomocí makroskopických parametrů procesů (např. celkový tlak p, teplota T) nebo statistických veličin (např. průměrné energie iontů E_i). Tyto modely se vyvíjely společně s vývojem depozičních technik, neboť rozhodující roli pro výslednou strukturu vrstvy má energie dodaná během růstu vrstvy. Tato energie však může být dodávána v různých formách, proto existuje více strukturních zónových modelů. Jejich stručný přehled je shrnut v následujících podkapitolách.

2.1 Vývoj strukturních zónových modelů

První strukturní zónový model (SZM) byl navržen Movchanem a Demchishinem [2] v roce 1969 pro velmi silné vrstvy (0,3-2 mm) připravené metodou napařování. V tomto modelu vystupuje pouze jeden parametr, tzv. homologická teplota T_h, definovaná jako poměr teploty, při které se vrstva vytváří a teploty tavení deponované vrstvy T_m,

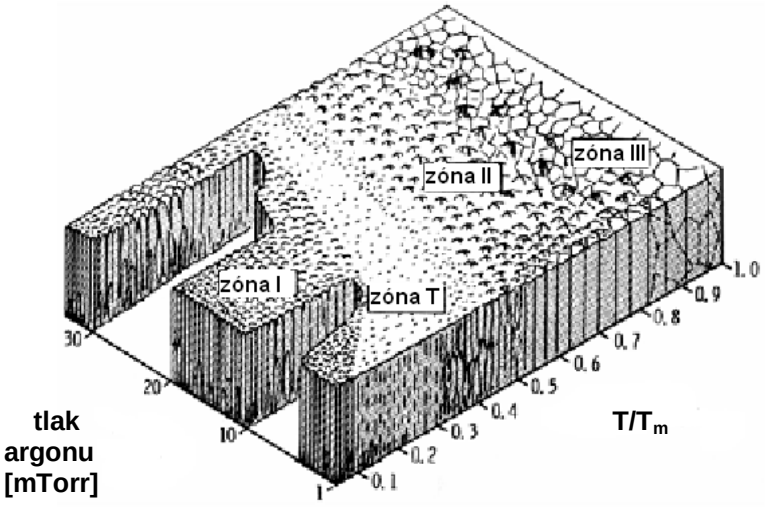
$$T_h = T / T_m. \tag{II-1}$$

Teplota vrstvy T je obvykle neznámá, a proto se nahrazuje teplotou substrátu T_s. Na základě pozorování mnoha vzorků kovů (Ti, Ni, W a Fe) a oxidů (ZrO_2 a Al_2O_3) Movchan a Demchishin rozdělili strukturu vrstev do 3 zón (1,2,3). V zóně 1, při $T_h \leq 0{,}3$, pohyblivost adsorbovaných atomů je velice nízká a vede k nepřetržité nukleaci zrn. To má za následek vytvoření jemnozrnné texturované struktury s vláknitými zrny zakončenými kupolovitými vrcholy. Struktura vrstvy má vysokou hustotu mřížkových defektů a pórů na hranicích zrn. Tato zóna se objevuje u amorfních i krystalických vrstev, jež vznikly důsledkem *stínícího*

efektu [1], který převládá nad omezenou povrchovou difúzí kondenzujících atomů. Zóna 2 se vyskytuje při vyšší homologické teplotě, $0,3<T_h<0,5$. V této zóně je plně rozvinuta povrchová difúze adsorbovaných atomů, která vede k vytváření uniformní sloupcové struktury. Velikost sloupců roste s T_h a mohou prorůstat skrz celou vrstvu. Při dalším zvýšením homologické teploty, $T_h \geq 0,5$ (zóna 3), se aktivuje objemová difúze a rekrystalizace, které vedou k vytváření hustých vrstev s velkými zrny.

Model Barnovo a Adamikovo [3] se mírně liší, protože do předchozího modelu zavádí mezi zónou 1 a 2 tzv. *přechodovou zónu T*. V zóně *T*, pro $0,2<T_h<0,4$, je povrchová difúze již významná, ale difúze po hranicích zrn je silně limitována. To vede ke konkurenčnímu růstu zrn s následkem klínové struktury.

S příchodem a následným rozvojem magnetronového naprašování potřebuje SZM nový strukturní parametr, který by dobře charakterizoval tento proces. Thornton [4] publikoval SZM popisující strukturu vrstev, která byla řízena dvěma důležitými procesními parametry: (i) homologickou teplotou T_h a (ii) pracovním tlakem *p*, viz obr. II-2. Pracovní tlak byl vybrán z toho důvodu, že dobře popisuje kinetický efekt dopadajících částic na rostoucí vrstvu. Při nízkém tlaku rozprašované částice nepodstupují téměř žádné srážky před dopadem na substrát a jejich energetické rozložení je popsáno přibližně Thompsonovo rozdělením. Velikost kinetické energie těchto částic je typicky několik *eV*. Tato hodnota je již významná pro pohyb adsorbovaných atomů po povrchu vrstvy. Při vyšších tlacích podstupují rozprašované atomy před dopadem na rostoucí vrstvu již řadu srážek s pracovní atmosférou a jejich energetické rozložení je posunuto k nižším hodnotám.



Obr. II-2: Strukturní zónový model navržený Movchanem a Demchishinem a rozšířený Thorntonem [4].

S přidáním iontového svazku do depozičních procesů, byl Messierem [5] modifikován Thorntonův SZM, ve kterém byla osa s tlakem nahrazena osou průměrné energie připadající na jeden deponovaný atom.

$$\langle E_d \rangle = E_i J_i / J_M , \tag{II-2}$$

kde E_i je průměrná energie iontů a J_i/J_M je poměr toků iontů a kondenzujících atomů. Ačkoliv E_i a J_i/J_M mohou být korelovány s mikrostrukturou vrstvy, přesto $\langle E_d \rangle$ nebyl ukázán jako univerzální parametr. Vrstvy rostoucí při nízké energii iontů a jejich vysokém toku mají odlišnou strukturu a vlastnosti od vrstev deponovaných při vysokých energií ale nízkém toku iontů. Proto $\langle E_d \rangle$ není vhodný parametr pro SZM. Nicméně tento model úspěšně aplikoval Mausbach [6] na speciální případ depozice pomocí anodového oblouku. Jeho model se skládal pouze ze dvou zón, zóny *M* (T_h<*0,3*) popisující metastabilní vrstvy a zóny *K* (T_h>*0,3*), která zahrnuje zóny 2 a 3 z Thorntonova SZM.

S rozvojem metod využívajících iontového toku k růstu vrstev bylo zapotřebí vyvinout nový SZM, který by tento efekt zahrnoval. Anders navrhl nový modifikovaný model [7], který spočívá v rozšíření a modifikování Thorntonova SZM.

2.2 Strukturní zónový model pro plazmovou depozici a iontové leptání

Tento nový model opět obsahuje čtyři strukturní zóny a je zpřesňující verzí Thorntonova SZM. Navržené změny oproti Thorntonovu SZM jsou následující:

(i) Nahrazení lineární osy T_h zobecněnou teplotou, T^*, která zahrnuje homologickou teplotu a teplotní drift způsobený potenciální energií dopadajících částic na povrch

(ii) Nahrazení lineární osy pro tlak *p* logaritmickou osou pro normalizovanou energii, *E**, popisující počáteční složku a tepelný efekt způsobený kinetickou energií bombardujících částic.

(iii) Dosud neoznačená osa *z* znázorňuje tloušťku vrstvy *t**, která také zahrnuje vliv zmenšení tloušťky zhuštěním a dovoluje zahrnout i „*zápornou tloušťku*“, tj. iontové leptání.

Tyto změny zpřesňují SZM pro plazmovou depozici a v případě dopadajících iontů s vysokou energií i pro plazmové leptání. Tento rozšířený a modifikovaný model je zobrazen na obr. II-3. Zobecněná teplota je v tomto SZM definována jako

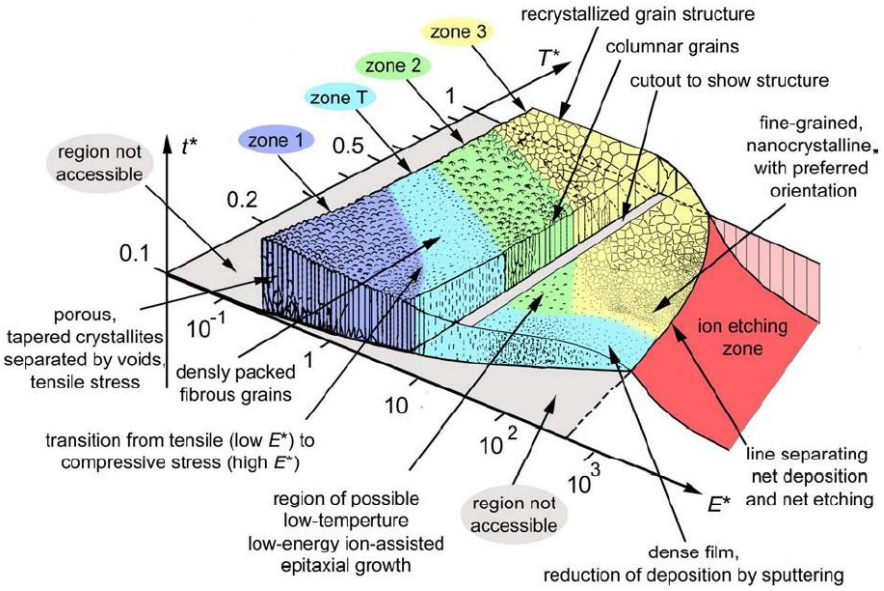
$$T^*=T_h+T_{pot}\ , \tag{II-3}$$

zde T_h je dána rov. (II-1) a $T_{pot}=E_{pot}/(kN_{moved})$ je charakteristická teplota zahřáté oblasti ovlivňující přeskupení N_{moved} atomů, k je Boltzmanova konstanta. Potenciální energie E_{pot} zahrnuje sublimaci nebo kohezivní energii E_c, stejně jako i ionizační energii E_i, zmenšenou o výstupní práci elektronu potřebnou k neutralizaci Φ, proto $E_{pot}=E_c+(E_i-\Phi)$.

Kinetická energie dopadajících iontů je složena z počáteční složky E_0, a změny kvůli urychlení v příelektrodové oblasti, proto normalizovanou kinetickou energii E^* lze vyjádřit jako,

$$E^*=E_0+NeV_{sheath}\ , \tag{II-4}$$

kde N je počet nabitých iontů, e je elementární náboj a V_{sheath} je úbytek napětí mezi plazmatem a povrchem substrátu. Ačkoliv většinou uvažujeme pouze kladné ionty, obecně lze rov. (II-4) aplikovat na energetické neutrály a záporné ionty, které jsou pozorovány při naprašování. Zajímavé je, že logaritmické měřítko pro normalizovanou kinetickou energii reprezentuje také hybnost ($\log(mv^2/2)\propto 2\log(mv)$).



Obr. II-3: Strukturní zónový diagram pro plazmovou depozici. Hodnoty na osách jsou orientační, skutečné hodnoty závisí na materiálu a depozičních podmínkách [7].

Pokud ionty (nebo atomy) nemají dostatečnou energii k pronikání až do objemu vrstvy, mohou mít však dostatečnou energii k podpoře povrchové difúze atomů. Zde je zajímavé tzv. „energetické okno“, ve kterém se kinetická energie částic nachází na hranici, kdy začínají převládat povrchové nebo objemové difúzní jevy. V tomto „okně“ je podporován epitaxní růst, a proto nevznikají téměř žádné defekty v objemu vrstvy.

U pronikajících částic můžeme rozlišit velmi krátké (~100 fs) fáze, tzv. *balistické fáze,* kdy vzniká kaskáda srážek, která je následována tepelnou fází, tzv. *spike fází* (~1 ps), během které je mobilita atomů velmi vysoká. Atomy vrstvy v tepelné „spike“ fázi mohou být dokonce považovány za dočasnou tekutinu. Jakmile atomy naleznou své místo, pak tzv. tekutina zmrzne. Nicméně velká amplituda jejich tepelných vibrací stále podporuje difúzi, zejména migraci intersticiálních atomů uvnitř zrn a adsorbovaných atomů na povrchu. Řídící silou je zde gradient chemického potenciálu, vedoucí k minimalizaci objemové a povrchové hustoty volné energie, a často má za následek vytváření vrstev s preferenční orientací zrn.

Bombardování energetickými částicemi podporuje soupeřící procesy, tj. generace defektů a jejich anihilace. Kinetická energie způsobuje přesun defektů následované renukleací, zatímco uvolněná potenciální energie a po balistická tepelná spike fáze způsobují ohřev na atomové úrovni a anihilaci defektů. Proto poměr potenciální energie ke kinetické připadající na nalétávající částici stejně jako i absolutní hodnota kinetické energie posouvá rovnováhu a ovlivňuje vytváření zrn s preferenční orientací a hodnotu vnitřního pnutí. Maximální hodnoty vnitřního pnutí je dosaženo, pokud kinetická energie má hodnotu kolem 100 eV. Tato hodnota však silně závisí na materiálu.

Při zvýšené teplotě prostřednictvím vyšší homologické teploty zrna rostou, protože zvýšená pohyblivost adsorbovaných atomů dominuje nad zvýšeným iontovým bombardem indukující defekty a renukleační rychlostí.

Pokud kinetická energie iontů je ještě více zvýšena, např. předpětím, rozprašovací výtěžek roste a depoziční rychlost je redukována. Růst vrstvy se zastaví, jakmile se rozprašovací výtěžek blíží k jedné, který je pro většinu prvků mezi 400 eV a 1400eV. S dalším zvýšením kinetické energie iontů začíná být povrch vrstvy již leptán.

Všechny formy energie přenášené částicemi do povrchu přispívají k rozsáhlému nelokálnímu ohřevu vrstvy a tím způsobují posun pracovního bodu procesu k vyšší homologické teplotě T^*. Jinými slovy, je nemožné připravit vrstvu růstovým procesem při velmi nízké T^* , kdy E^* je vysoká. Proto v tomto SZM existují „nepřístupné oblasti“. Jedna nepřístupná oblast je tedy pro velmi nízké hodnoty T^* a další „nepřístupná oblast“

existuje při velmi nízké energii E^*, protože ionty z plazmatu blížící se k povrchu nemůžou být libovolně zpomaleny.

Z obr. II-3 a s uvážením rov. (II-1) a rov. (II-3) je také patrné, že vyšší hodnota normalizované kinetické energie E^*, umožňuje deponovat vrstvy v přechodové zóně T při nižších teplotách T^* a tak vytvářet vrstvy s unikátními vlastnostmi při nižších teplotách substrátu. Pokud bychom chtěli brát v úvahu časově proměnné veličiny, které jsou typické pro pulzní procesy (např. HiPIMS), musely by se parametry z rov. (II-3) a (II-4) průměrovat přes periodu pulzu daného procesu.

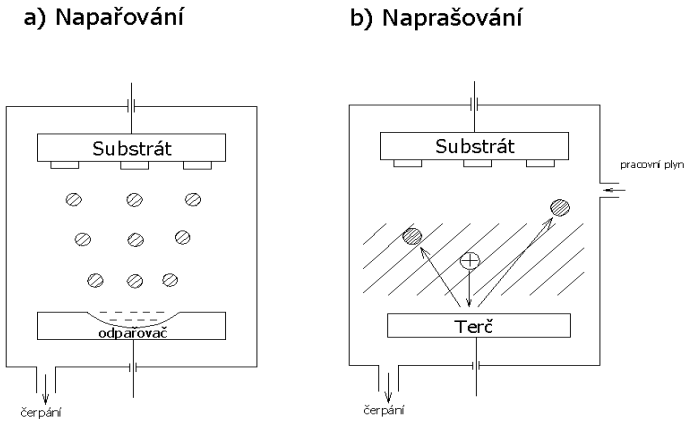
Mnoho aspektů tohoto SZM, jako jsou například rozdíly mezi vrstvou obsahující jeden prvek a vrstvou obsahují sloučeniny nebo nečistoty [8], nanostrukturní vrstvy, depozice nevyváženým duálním magnetronem [9], existence amorfních vrstev při nízké teplotě a vliv depozičních podmínek, zůstává stále nezodpovězeno. Proto lze v blízké budoucnosti očekávat další zpřesňující strukturní zónové modely, které by měli přispívat k objasnění vlivu depozičních podmínek dané metody přípravy tenkých vrstev na její strukturu.

3 Metody přípravy tenkých vrstev

Pro výslednou strukturu vrstev a její adhezi se substrátem má zásadní vliv metoda její přípravy. Cílem depozičních procesů je regulovaný přenos atomů ze zdroje materiálu k substrátu, kde dochází k tvorbě a následnému růstu vrstvy atom po atomu (viz. kap. II-1). Metody vytváření tenkých vrstev můžeme principiálně rozdělit do tří základních skupin:

(1) Chemické metody – CVD (*Chemical Vapor Deposition*)
(2) Fyzikální metody – PVD (*Physical Vapor Deposition*)
(3) Fyzikálně – chemické metody- PACVD (*Plasma Assisted CVD*)

Mezi fyzikální metody patří procesy napařování a naprašování, které byly aplikované na vrstvy připravené v této práci. Při napařování jsou atomy materiálu uvolňovány prostřednictvím tepelné energie, zatímco při naprašování jsou atomy z povrchu materiálu uvolňovány nárazy iontů plynu. Princip těchto metod je schématicky znázorněn v obr. II-4. Výběr správné metody přípravy vrstev záleží nejen na požadavcích, které jsou kladeny nejen na vlastnosti vrstev, ale také na ekonomické a ekologické stránce dané metody.



Obr. II-4: Schématické znázornění principu metody a) napařování a b) naprašování.

3.1 Napařování

Tato metoda patří mezi nejstarší metodu přípravy tenkých vrstev. V roce 1882 v pokusech založených na odpařování rtuti Hertz pozoroval, že rychlosti vypařování nebyly limitované nedostatečně dodávaným teplem k povrchu roztavené látky, která měla být odpařena. Také pozoroval, že rychlosti vypařování byly úměrné rozdílu rovnovážného tlaku rtuti p_e při dané teplotě a hydrostatickému tlaku p_h působícího na odpařovanou látku. Proto Hertz usoudil, že tekutina má specifickou schopnost se odpařovat při dané teplotě. Navíc, maximální rychlosti odpařování je dosahováno, pokud počet emitovaných molekul páry odpovídá počtu molekul vytvářených rovnovážným tlakem páry nad tekutinou. Tato pozorování vedly k základní rovnici pro rychlost vypařování a to jak z povrchu kapaliny tak i z povrchu pevné látky:

$$\frac{dN}{A \cdot dt} = \frac{\alpha_e (p_e - p_h)}{\sqrt{2\pi mkT}}, \qquad \text{(II-5)}$$

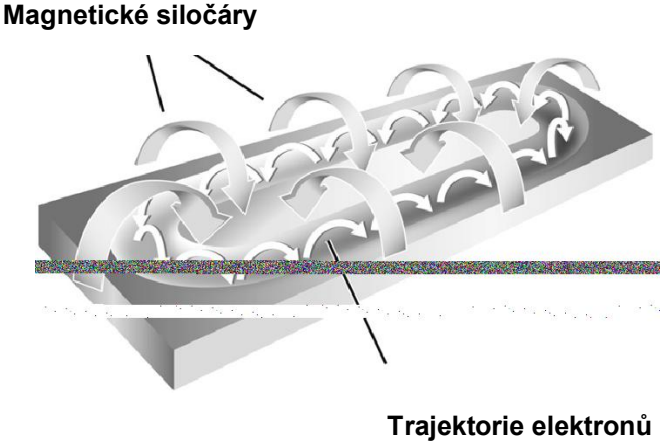
zde dN je počet vypařených atomů, A plocha povrchu, dt čas, α_e koeficient vypařování, m atomová hmotnost, k Boltzmanova konstanta a T teplota v kelvinech. Maximální rychlosti vypařování je dosaženo pro α_e=1 a p_h=0 Pa:

$$\frac{dN}{A \cdot dt} = 4.67 \cdot 10^{24} \frac{p_e}{\sqrt{mT}} \quad (atomy / cm^2 \cdot s) \qquad \text{(II-6)}$$

Tato metoda přípravy tenkých vrstev zajišťuje vysokou depoziční rychlost a_D současně při nízkém pracovním tlaku. Proto je tato metoda i dnes stále velice rozšířena. Problémy však nastávají při tavení materiálů s vysokou teplotou tání nebo slitinových materiálů, kdy se jednotlivé prvky odpařují s různou rychlostí. V těchto případech je tato metoda nahrazována metodou magnetronového naprašování, která v dnešní době dosahuje již srovnatelných depozičních rychlostí, ale navíc nabízí snadnou variabilitu a stabilitu procesu a umožňuje tak jednoduchým a efektivním způsobem připravovat vrstvy téměř s libovolným složením a strukturou.

3.2 Magnetronové naprašování

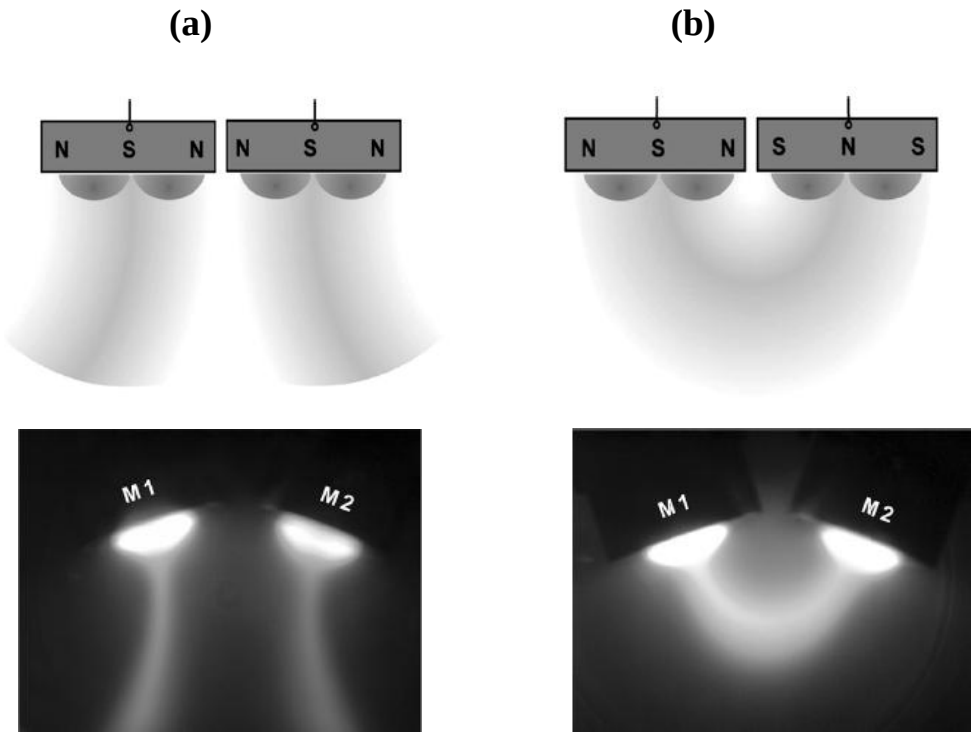
Naprašování bylo poprvé pozorováno Grovem v roce 1852. K jeho průmyslovému rozšíření došlo až téměř o století později z důvodu nutného vývoje spolehlivého a cenově dostupného vakuového vybavení. Nicméně až do poloviny 70. let 20. století dominovaly napařovací techniky nad naprašovacími z výše zmíněných důvodů. Průlom nastal v roce 1974 po vynálezu planárního magnetronu Chapinem [10]. Od této doby prodělaly bouřlivý vývoj nejen magnetrony [11,12], ale také napájecí zdroje těchto naprašovacích systémů, např. HiPIMS [13,14]. Princip magnetonového naprašování je znázorněn na obr. II-5. Mezi efektivní metody naprašování oxidových, příp. nitridových vrstev patří tzv. reaktivní magnetronové naprašování ve spojení s duálním magnetronem pracujícím v pulzním režimu. Tato metoda zajišťuje vysokou depoziční rychlost, snadnou variabilitu a stabilitu procesu i při reaktivním naprašování v přechodovém módu. Tím umožňuje efektivním způsobem vytvářet složité materiály.



Obr. II-5: Princip magnetronového naprašování. Elektrony jsou drženy Lorentzovou silou v nehomogenním magnetickém poli, čímž zvyšují ionizaci atomů příp. molekul [12].

3.2.1 Princip naprašování duálním magnetronem

Duální magnetron se skládá ze dvou magnetronů, které jsou obvykle nakloněny ve vertikální ose o úhel α. Rozložení výboje před elektrodami duálního magnetronu závisí na polaritě magnetů, velikosti jejich magnetické indukce B a magnetického indukčního toku Φ. Jsou prakticky dvě možnosti uspořádání: (1) oba magnetrony mají stejné polarity magnetů, pak mluvíme o tzv. zrcadlovém uspořádání magnetického pole (viz obr. II-6a) nebo (2) magnetrony se vzájemně liší v polaritě magnetů, tato konfigurace se nazývá „uzavřené uspořádání magnetického pole“ (viz obr. II-6b). V prvním případě jsou výboje obou magnetronů vzájemně odpudivé. Naopak ve druhém případě jsou výboje vzájemně spojené a plazma je dobře vázáno mezi magnetrony. Vyšší depoziční rychlosti a_D je dosahováno v konfiguraci s uzavřeným magnetickým polem, protože je plazma nejen magneticky uzavřené, ale navíc je zesílena o elektrostatické uzavření. Elektrony jsou v tomto případě odpuzovány od katod magnetronů a oscilují mezi nimi, čímž zesilují výboj.



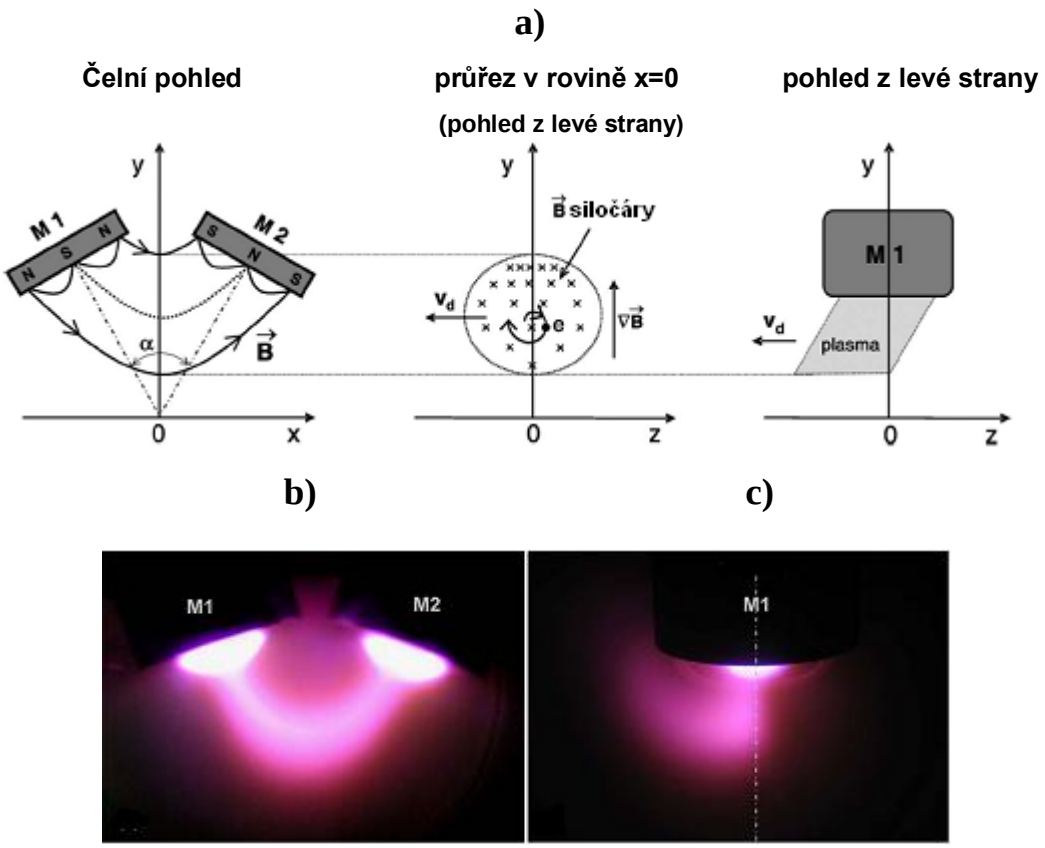
Obr. II-6: Schématické znázornění a fotografie výbojů duálního magnetronu pracující s (a) uzavřeným magnetickým polem ***B*** a (b) zrcadlovým magnetickým polem ***B*** [15].

Konfigurace duálního magnetronu podle obr. II-6 má za následek asymetrický tvar výboje [11]. Tato asymetrie výboje je způsobena rozložením magnetického pole duálního magnetronu, které má za následek drift plazmatu a její driftová rychlost podél osy z (orientace podle obr. II-7) je:

$$v_d = -\frac{W_\perp}{qB_x^2}\nabla_\perp B_x \times \hat{x} \quad , \tag{II-7}$$

zde v_d je vektor driftové rychlosti, $W_\perp$ je kinetická energie částic kolmých k siločarám pole, q je elektrický náboj, B_x je složka magnetické indukce a $\hat{x}$ je jednotkový vektor magnetické siločáry.

Tento efekt je nutné zvážit, pokud chceme deponovat homogenní vrstvy na větších plochách pomocí duálního magnetronu a je tím výraznější, čím je úhel α (viz obr. II-7) menší.



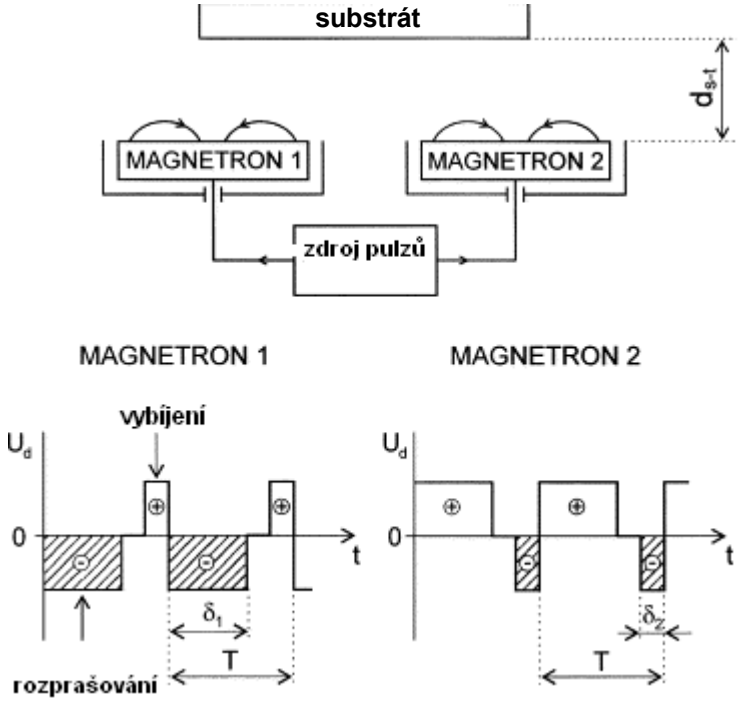
Obr. II-7: (a) Schématické znázornění duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem a jeho b) čelní a c) boční fotografie (podle orientace v a))[16].

3.2.2 Duální magnetron pracující v pulzním režimu

Pulzní magnetronové naprašování hraje důležitou roli v průmyslovém procesu depozice tenkých vrstev kvůli jeho flexibilitě, nízkému vlivu na životní prostředí a schopnosti vytvářet rovnoměrné povlaky o velikosti až několik metrů [15]. Mezi dnes nejběžnější deponované materiály patří oxidy (např. α- Al_2O_3, TiO_2, SiO_2) a nitridy (např. TiN, Si_3N_4). V případě použití reaktivní DC magnetronového naprašování byla příprava oxidů či nitridů velice problematická, neboť použití této techniky pro depozici z vysoce nevodivých materiálů je hlavně omezeno otrávením terče, hořením oblouku a následnou nestabilitou procesu (viz kap. II-3.3.6). Tyto nestability procesu během reaktivního naprašování jsou závažným problémem, protože ovlivňují nejen složení a strukturu vrstev, ale mohou také způsobovat velmi závažné defekty v její struktuře. Mohou dokonce vést až ke zničení magnetronového napájecího zdroje a tudíž k velkým finančním ztrátám. Odstranění těchto problémů spočívá v použití bipolárního zdroje s dostatečně vysokou frekvencí pulzů (viz rov. (II-21)).

Princip reaktivního pulzního naprašování spočívá v přepínání (bipolární) nebo krátkodobém vypínání (unipolární) záporné polarity pulzu na terči tak, aby nabíjení nevodivých vrstev na terči nedosahovalo hodnoty průrazu a tudíž nevznikaly oblouky. Nahromaděný náboj na terči je pak přímo spotřebován plazmatem právě během vypnutí (příp. přepnutí) záporného pulzu.

Duální magnetron pracující v pulzním bipolárním režimu je znázorněn na obr. II-8. Polarita napětí se na jednotlivých magnetronech periodicky mění od záporné ke kladné. Když je výbojové napětí U_d na terči magnetronu záporné, pak materiál terče je rozprašován. Naopak, pokud je napětí U_d kladné, povrch nevodivého povlaku na terči je vybíjen důsledkem elektronového bombardu.



Obr. II-8: Princip pulzního duálního magnetronu [11].

Duální magnetron pracující v pulzním režimu dosahuje ve srovnání s jedním magnetronem jednak vyšší depoziční rychlosti, neboť téměř v každém okamžiku je materiál z jednoho magnetronu vždy rozprašován, ale přináší i další nesporné výhody při *reaktivním naprašování* (viz kap.II-3.3). Mezi tyto výhody zejména patří odstranění efektu mizející anody a zabránění vzniku oblouků pro dostatečně vysoké opakovací frekvence pulzů f_r (viz kap. 2.3.7) a také možnost umístit na každý z magnetronů jiný materiál a délkou pulzů přiváděné na jednotlivé magnetrony měnit prvkové složení deponované vrstvy.

3.3 Reaktivní naprašování

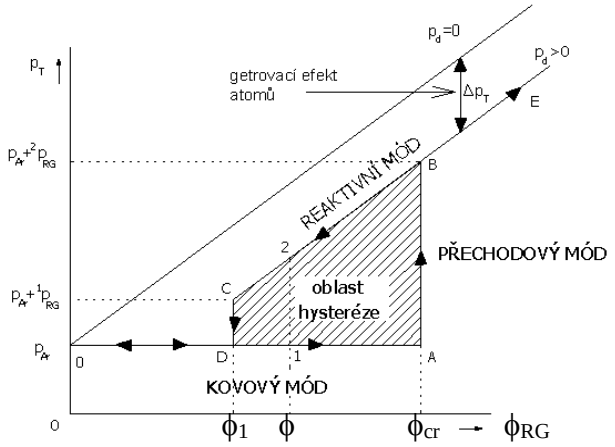
Pokud je ve výbojové směsi přítomen kromě inertního plynu (neon, argon, xenon, atd.) také reaktivní plyn (např. kyslík, dusík) pak mluvíme o tzv. *reaktivním naprašování*. Tento druh naprašování umožňuje efektivním způsobem připravovat komplexní sloučeniny (oxidů, nitridů, atd.). Množství reaktivního plynu ovlivňuje výbojové podmínky (tlak, výbojové napětí, impedance plazmatu) a proto i depoziční rychlost, strukturu a složení vrstev. Důkladné pochopení tohoto procesu umožňuje reprodukovatelně připravovat vrstvy

s požadovanými vlastnostmi a současně s velmi vysokou depoziční rychlostí. Mezi typické vlastnosti *reaktivního naprašování* patří hysterézní efekt, který je nejčastěji charakterizován závislostí parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku.

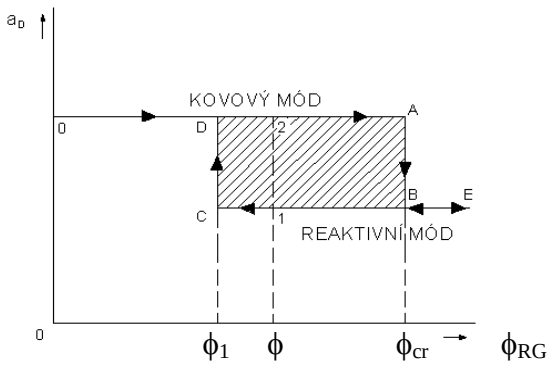
3.3.1. Hysterézní efekt

Hysterézní efekt charakterizován závislostí parciálního tlaku reaktivního plynu p_{RG} při změně jeho průtoku ϕ_{RG} je znázorněn na obr. II-9. Pro nízké průtoky reaktivního plynu, kdy téměř neroste parciální tlak reaktivního plynu a významně se nemění výbojové podmínky, mluvíme o tzv. *kovovém módu* (viz úsečka 0A v obr. II-9). V tomto módu je depoziční rychlost vysoká a vytvářené vrstvy neobsahují buď žádný reaktivní plyn nebo je jeho množství ve vrstvách silně podstechiometrické. Parciální tlak reaktivního plynu téměř neroste, protože reaktivní plyn je vázán (getrován) na stěny komory, na terč, na substrát a také je odčerpáván vakuovým systémem. Všechny tyto procesy mají svou kinetiku, proto je možné pozorovat i mírné zvyšování parciálního tlaku reaktivního plynu v kovovém módu během depozice.

(a)



(b)



Obr. II-9: Schématická závislost (a) celkového tlaku p_T a (b) depoziční rychlosti a_D na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} .

Pokud velikost průtoku reaktivního plynu překročí tzv. *kritické množství* ϕ_{cr} [17], pak začne parciální tlak reaktivní plynu lavinovitě narůstat a začnou se výrazně měnit i výbojové podmínky (výbojové napětí, koeficient rozprašování materiálu terče, koeficient sekundární emise elektronů, atd.). Tento lavinovitý nárůst parciálního tlaku reaktivního plynu má také za následek významný pokles depoziční rychlosti. To je způsobeno poklesem koeficientu rozprašování vytvářené sloučeniny na povrchu terče ve srovnání s čistým nepokrytým terčem. Důvodem je změna koeficientu sekundární emise elektronů sloučenin ve srovnání s příslušnými kovy [18]. To má také za následek skokovou změnu výbojového napětí [18,19]. Po ustálení výbojových podmínek se systém dostává do tzv. *reaktivního módu* (viz polopřímka CE v obr. II-9). Pokud výsledná sloučenina na povrchu terče vytváří nevodivou vrstvu, dochází při reaktivním naprašování vrstev pomocí DC zdroje nebo zdroje o nízké opakovací frekvenci pulzů f_r k tvorbě oblouků (viz kap II-3.3.6), které jsou zdrojem nestabilit při reaktivním naprašováním. Mezi kovovým módem a reaktivním se nachází tzv. *přechodový mód* (viz úsečky AB a CD v obr. II-9). Tento mód má vysoký potenciál z důvodu přípravy stechiometrických vrstev velmi vysokou depoziční rychlostí. Nevýhoda depozice v tomto módu však spočívá v nutnosti použití zpětnovazebné regulace (viz kap. 3.3.2), neboť v tomto módu je systém nestabilní. Důvod této nestability spočívá ve společné vazbě mezi pokrýváním kovového terče sloučeninou a následnou změnou koeficientu rozprašování, která je spojena s poklesem getrovacího efektu.

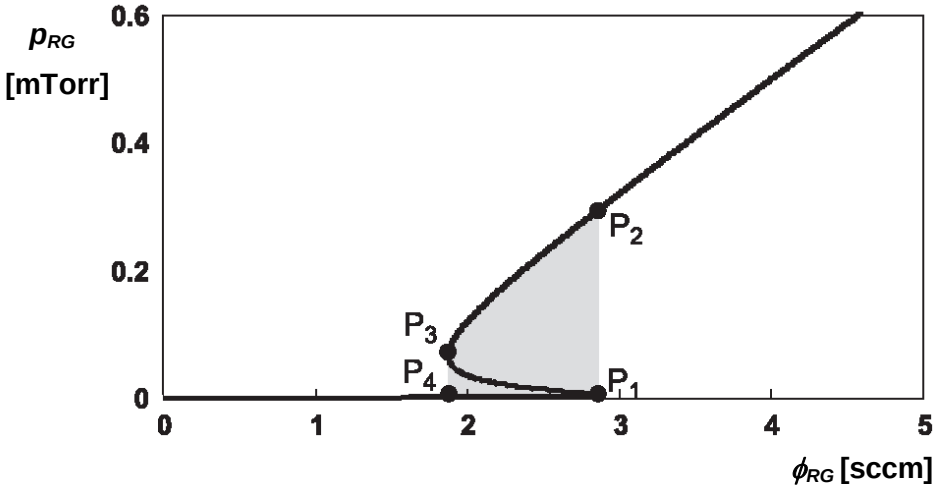
3.3.2 Metody regulace procesu v přechodovém módu

Kvůli vysokému průmyslovému potenciálu depozic v přechodovém módu byla vyvinuta celá řada metod, jejichž cílem je reprodukovatelně připravovat vrstvy v tomto módu. Tyto metody regulují proces v přechodovém módu následujícími způsoby:

a) Změnou čerpací rychlosti [17].
b) Kontrolou parciálního tlaku reaktivního plynu [20].
c) Kontrolou cirkulujícího výkonu [21].
d) Pulzní napouštění reaktivního plynu[22].
e) Změnou výbojového napětí [19].
f) Změnou vzdálenosti terč-substrát [23].
g) Použitím podstechiometrických terčů [24].

Metody spočívající v nárůstu čerpací rychlosti, zvětšení vzdálenosti terč-substrát, omezení přístupu reaktivního plynu ke katodě nenašly pro svou nízkou depoziční rychlost nebo finanční či experimentální náročnost širšího uplatnění. Mezi efektivnější metody regulace depozice v přechodovém módu patří zpětnovazebná kontrola průtoku reaktivního plynu nebo výbojového napětí na požadovaný parciální tlak reaktivního plynu.

Na obr. II-10 je znázorněna typická závislost (tzv. „S křivka“) parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku, v případě použití zpětnovazebné regulace průtoku kyslíku na jeho parciálním tlaku.

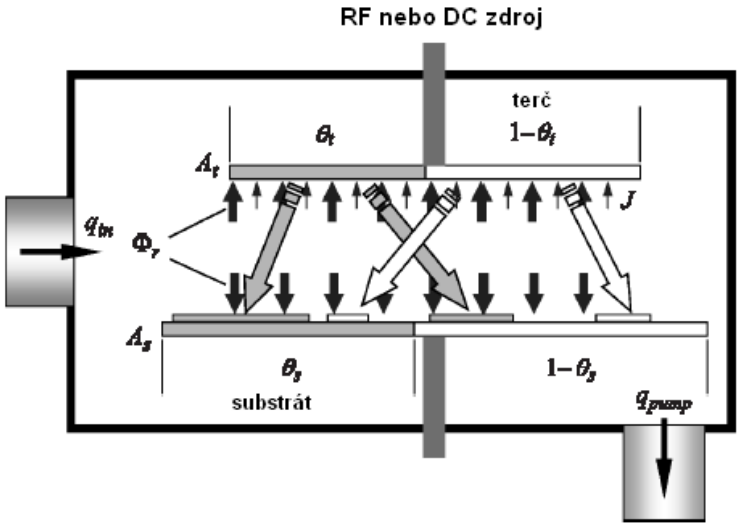


Obr. II-10: Závislost parciální tlaku reaktivního plynu p_{RG} na jeho průtoku ϕ_{RG} použitím zpětnovazebné regulace[21].

V tomto případě, je po dosažení kritického průtoku (viz bod P1 v obr. II-10), kdy systém přechází do přechodového módu, nutné snížit průtok reaktivního plynu na požadovaný parciální tlak nebo jinou regulovanou veličinu, aby systém nepřešel do reaktivního módu. Vysvětlením snižování průtoku reaktivního plynu a změn výbojových podmínek v přechodové oblasti reaktivního naprašování bylo provedeno mnoho vědeckých studií, jejichž cílem bylo vytvoření reálného modelu tohoto procesu [25,26]. Mezi nejrozšířenější model této nestabilní oblasti patří tzv. *Bergův model reaktivního naprašování*.

3.3.3 Bergův model reaktivního naprašování

Princip Bergova modelu reaktivního naprašování je znázorněn na obr. II-11. Tento model jednoduše a poměrně přesně popisuje proces reaktivního naprašování.



Obr. II-11: Schématické znázornění Bergova modelu pro reaktivní naprašování [21].

V obr. II-11 A_i a θ_i představuje pokrytou plochu a stupeň pokrytí terče (index *t*) a nebo substrátu (index *s*). Pro jednoduchost je předpokládaná homogenní proudová hustota iontů *J* a tok reaktivního plynu ϕ_{RG} a současně je reaktivní plyn považován za ideální plyn. Na základě těchto předpokladů může být vyjádřena rychlost změny parciálního tlaku reaktivního plynu jako:

$$\frac{dp_{RG}}{dt} = \frac{k_B T}{V}(q_{in} - (q_t + q_s + q_{pump})) \qquad \text{(II-8)}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, *T* je teplota, *V* je objem komory, q_{in} je rychlost toku reaktivního plynu do komory, q_t a q_s jsou rychlosti toku reaktivního plynu k terči a k substrátu, a q_{pump} je výtoková rychlost reaktivního plynu z vakuového systému. V našem případě je zanedbáván getrovací efekt stěn komory, protože getrovací plocha terče a substrátu je obvykle mnohem větší [27]. Z rov. (II-8) je vidět, že pokud chceme deponovat vrstvy za stabilních výbojových podmínek v přechodovém módu, musí být splněna podmínka (*T* i *V* považujeme za konstanty):

$$q_{in} - (q_t + q_s + q_{pump}) = 0 \qquad \text{(II-9)}$$

Z teorie řízení [28] ale vyplývá, že nelze deponovat vrstvy v reaktivním módu v jednom pracovním bodě, ale že pro stabilitu procesu je nutná oscilace kolem tohoto pracovního bodu. To je z důvodu, že q_t a q_s nejsou v průběhu depozice konstantní, narozdíl od q_{in} a q_{pump}, které lze považovat téměř za konstanty. Proto je nutné pro splnění této podmínky vhodně měnit (oscilovat) q_{in} nebo q_{pump} pro dosažení depozice v daném pracovním bodu. Nejčastěji je tato podmínka splněna regulovanou oscilací průtoku reaktivního plynu kolem pracovního bodu (např. určitá hodnota parciálního tlaku reaktivního plynu).

Rychlost spotřeby reaktivního plynu na terči a substrátu může být vyjádřena následujícími rovnicemi:

$$q_t = \phi_{RG}\alpha_t(1-\theta_t)A_t \ , \tag{II-10}$$

$$q_s = \phi_{RG}\alpha_s(1-\theta_s)A_s \ , \tag{II-11}$$

zde α je koeficient ulpění (viz kap. II-3.3.5), který v našem případě udává pravděpodobnost ulpění reaktivního plynu na terči nebo substrátu (getrovací efekt). Rovnice pro výtokovou rychlost reaktivního plynu vakuovým systémem je:

$$q_{pump} = \frac{p_{RG}s}{k_B T} \ , \tag{II-12}$$

zde p_{RG} je parciální tlak reaktivního plynu a s je čerpací rychlost vakuového systému.

Tok reaktivního plynu může být vyjádřen z kinetické teorie ideálního plynu za předpokladu Maxwellovského rozložení rychlosti molekul:

$$\phi_{RG} = \frac{p_{RG}}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \ , \tag{II-13}$$

kde m je hmotnost molekul reaktivního plynu.

Rychlostní rovnice pro vytváření sloučenin na povrchu terče a substrátu vycházejí z bilančních rovnic pro zachování hmotnosti reaktivního plynu v komoře:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = \phi_{RG}\alpha_t(1-\theta_t)A_t a_t - \frac{J}{e}\gamma_c\theta_t A_t \ , \tag{II-14}$$

$$\frac{d\theta_s}{dt} = \phi_{RG}\alpha_s(1-\theta_s)A_s a_s + \frac{J}{e}\gamma_c\theta_t A_t(1-\theta_s) - \frac{J}{e}\gamma_m(1-\theta_t)A_t\theta_s \ , \tag{II-15}$$

kde $a_t(a_s)$ je stechiometrie sloučenin vytvářených na terči (substrátu), J je proudová hustota, e je elementární náboj (bez znaménka) a γ_c (γ_m) je rozprašovací výtěžek sloučeniny (materiálu) na terči. První člen v rov. (II-14) popisuje reakci mezi reaktivním plynem a materiálem terče na jeho povrchu, zatímco druhý člen pak popisuje zmenšení pokrytí terče sloučeninou kvůli jejímu odprášení nalétávajícími ionty. Podobná interpretace je i

rov. (II-15), zde je navíc třetí člen, který vyjadřuje zmenšení pokrytí substrátu sloučeninou, protože rozprášený materiál z terče může nahrazovat některé části sloučenin na substrátu.

Z rov. (II-14) a (II-15) může být vyjádřena rozprašovací rychlost povrchu terče, která může být nalezena z nerovnováhy hmotnosti na terči:

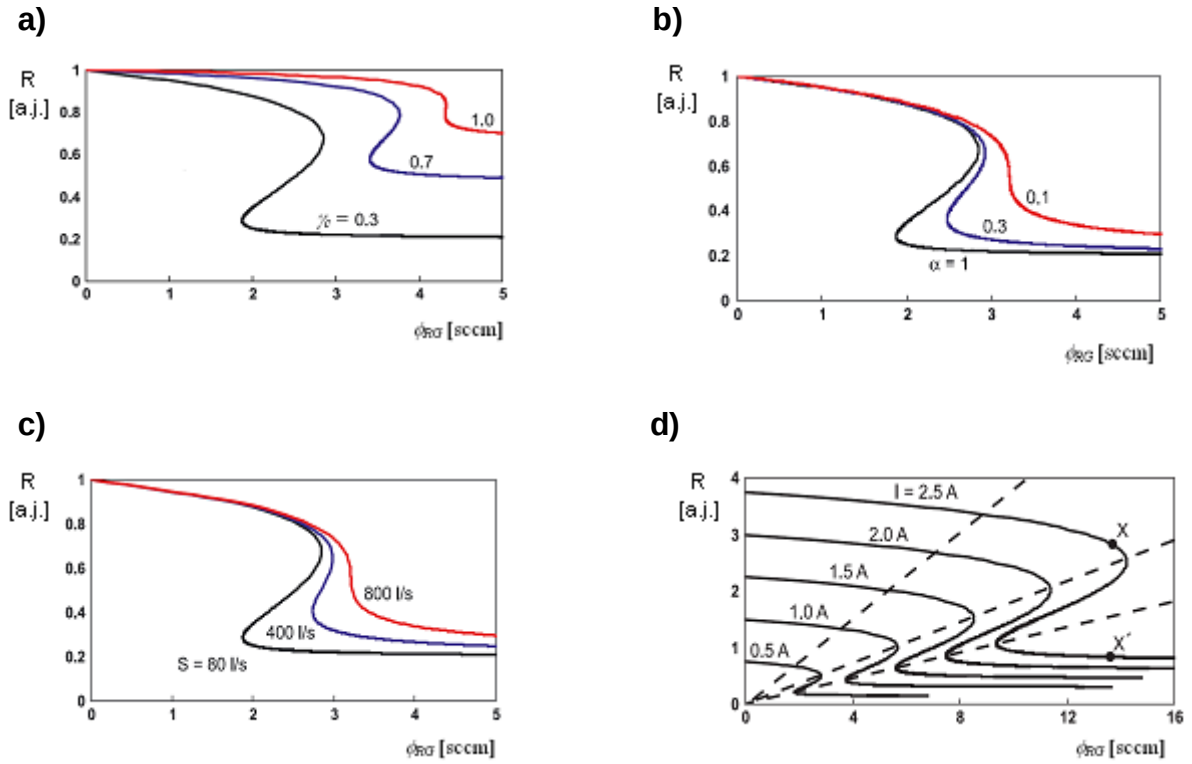
$$R = \frac{J}{e}\left[\gamma_c \theta_t + \gamma_m (1-\theta_t)\right] A_t \ . \qquad \text{(II-16)}$$

3.3.4 Vliv depozičních parametrů na hysterézní efekt

Z rov. (II-14), (II-15) a (II-16) je vidět, že hysterézní efekt je ovlivněn velkým množstvím procesních parametrů. Mezi tyto nejdůležitější parametry patří zejména materiál terče, reaktivní plyn, velikost čerpací rychlosti, vzdálenost terč-substrát, velikost výbojového proudu a velikost erozivní oblasti terče. Proto je důležité znát jejich vliv na hysterézní křivky a následně na samotný proces.

Materiál terče je charakterizován rozprašovacím výtěžkem γ_m pro neotrávený povrch terče a γ_c pro otrávený terč. Pro materiály, kde $\gamma_c << \gamma_m$, je hysterézní efekt více výrazný než pro materiály, kde je hodnota γ_c je blízká hodnotě γ_m [29]. Na obr. II-12a je znázorněna vypočtená závislost erozivní rychlosti terče R na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} pro tři různé hodnoty koeficientu rozprašování γ_c a pro konstantní hodnotu γ_m. Z tohoto obrázku je vidět, že šířka i výška hysterézní oblasti se zmenšuje, když γ_c se blíží k hodnotě γ_m. Tento model předpovídá pro terče z různého materiálu odlišnou odezvu v procesu reaktivního naprašování.

Některé plyny jsou reaktivnější než ostatní. Například kyslík je mnohem více reaktivní než dusík. Rozdílná reaktivita plynů je charakterizována rozdílnými koeficienty ulpění α (viz kap. II-3.3.5) na povrchu terče. Na obr. II-12b je znázorněna závislost R na ϕ_{RG} pro různé hodnoty α. Pro menší hodnoty α se zmenšuje nejen šířka ale i výška hysterézní oblasti. Koeficient ulpění α může být považován za materiálovou konstantu, která je pak pouze funkcí teploty a povrchové morfologie.



Obr. II-12: Vypočtená rozprašovací erozivní rychlost R vs. průtok reaktivního plynu pro různé a) druhy materiálů b) koeficienty ulpění, c) čerpací rychlosti a d) výbojové proudy [25].

Hysterézní efekt může být eliminován pokud čerpací rychlost S je dostatečně vysoká. Tento efekt je dobře znám [17,30] a kritická hodnota pro čerpací rychlost, při které je tento efekt zcela eliminován, může být odvozena z rov. (II-8). Tato hodnota je však často nerealisticky vysoká. Velké množství systémů pro reaktivní naprašování umožňuje měnit čerpací rychlost otevíráním ventilu mezi depoziční komorou a čerpacím systémem. Vhodná volba nastavení ventilu umožňuje tedy měnit šířku hysterézní oblasti, jak je vidět z obr. II-12c, kde je opět znázorněna závislost R na ϕ_{RG} ale pro různé hodnoty čerpací rychlosti S.

Často měnitelným procesním parametrem bývá hodnota výbojového proudu I_d. Zvyšování této hodnoty však nevede k eliminaci hysterézního efektu, ale pouze k posunu hysterézní křivky, viz obr. II-12d. Z tohoto obrázku je také vidět, že pracovní bod není určen pouze průtokem reaktivního plynu a výbojovým proudem, ale závisí i na dalších procesních parametrech.

Velký vliv na hystérezní efekt má také teplota terče [31], která s časem nejprve narůstá, dokud se nedostane do rovnováhy mezi jeho ochlazováním a ohřevem vlivem iontového bombardu. Zvyšující se teplota terče posouvá kritickou hodnotu průtoku kyslíku

k vyšším hodnotám kvůli zvýšené desorpci kyslíku z terče. Může také ovlivňovat hodnotu výbojového napětí kvůli fázovým transformacím materiálu terče a tudíž rozdílnému koeficientu sekundární emise.

3.3.5 Povrchová kinetika na povrchu terče a koeficient ulpění

Povrchová kinetika na povrchu terče hraje velmi důležitou roli při reaktivním naprašování, neboť zásadním způsobem ovlivňuje tvar hysterezní křivky. Reaktivní plyn může být na povrchu terče nebo substrátu navázán adsorpcí, pokud nalétávající atom nebo molekula ztratí dostatečné množství energie při srážce s jeho povrchem. Existují 2 typy adsorpce:

1) Fyzikální adsorpce – způsobena slabou Van der Waalsovou interakcí mezi danou molekulou a povrchem
   - reakce je exotermická, změna entalpie je malá ($|\Delta H| \approx 1-25 kJ/mol$), tomu odpovídá nízká vazebná energie 0,01-0,25eV.

2) Chemická adsorpce – způsobena vytvořením chemické vazby mezi danou molekulou a povrchem
   - reakce je silně exotermická, změna entalpie je velká ($|\Delta H| \approx 40-400 kJ/mol$), tomu odpovídá energie 0,4 – 4 eV, tj. rozdíl více než 1 řád oproti fyzikální adsorpci.

Pokud je povrch terče nebo substrátu zcela čistý (tj. stupeň pokrytí je nulový $\theta_i=0$, na povrchu není žádná adsorbovaná molekula), začnou se molekuly nejprve vázat na povrch chemickou adsorpcí. Tento proces se zastaví při vytvoření monovrstvy plynu ($\theta_i=1$) a adsorpce pak může pokračovat již pouze ve formě fyzikální adsorpce (kondenzace plynu).

Chemická adsorbce a desorpce za teplotní rovnováhy pro reaktivní plyn na terči nebo povrchu substrátu mohou být popsány rovnicí:

$$F(g) + S \Leftrightarrow F:S \ , \qquad \text{(II-17)}$$

kde *F(g)* je reaktivní plyn a *S* je nepokrytý povrch terče nebo substrátů (tj. v kovovém módu). Tento proces je vrátný, rovnováha bude zachována pouze v případě, pokud adsorpce bude v rovnováze s desorpcí. Rovnovážná konstanta pro rov. (II-17) je:

$$K_i = \frac{[F:S]}{[F(g)][S]} = \frac{n_i\theta_i}{n_F n_i(1-\theta_i)} = \frac{\theta_i}{n_F(1-\theta_i)} \quad , \tag{II-18}$$

kde index *i* je buď *s* (substrát) nebo *t* (terč), n_F je objemová koncentrace molekul reaktivního plynu u povrchu a n_i plošná koncentrace adsorpčních míst na povrchu.

Molekuly dopadající na povrch nemohou být adsorbovány (fyzikálně nebo chemicky), pokud neztratí významnou část své energie během kaskády srážek s povrchem [32]. Protože tyto srážky a energetické rozložení nalétávajících atomů (molekul) jsou určeny pouze s určitou pravděpodobností, pak počet adsorbovaných molekul na terči nebo substrátu je

$$\alpha_i \phi_r \quad , \tag{II-19}$$

kde ϕ_r je celkový tok nalétávajících molekul, α_i se nazývá koeficient ulpění a jeho hodnota se pohybuje v rozsahu od 0 do 1. Koeficient ulpění je funkcí teploty, povrchové drsnosti a pokrytí povrchu (θ_i). Toto je důležité si uvědomit, pokud je používán terč delší dobu při vyšším výkonovém zatížení, neboť dochází s časem ke změně drsnosti a teploty.

V Langmuirově kinetice je chemická adsorpce (tzv. chemisorpce) na povrchu přímo úměrná přístupným místům, tzn. místům na které se může plyn adsorbovat chemisropcí ($(1-\theta_i)A_i$). Proto běžné vyjádření koeficientu ulpění α_i v Langmuirově kinetice je $\alpha_{i0}(1-\theta_i)$, kde α_{i0} je počáteční koeficient ulpění. Nicméně, experimentální výsledky ukazují, že tento lineární vztah často neodpovídá skutečnosti [33,34]. Důvodem je, že nalétávající molekuly mohou být chemisorpcí adsorbovány na neobsazená místa na povrchu anebo se můžou fyzikální adsorpcí navázat na obsazená místa na povrchu a později povrchovou difúzí se dostat na neobsazená místa. Takto adsorbované molekuly se nazývají *prekursory*. Experimentální výsledky [34] ukazují, že se zvyšující se energií nalétávajících molekul se mění koeficient ulpění od prekursorového typu k Langmuirovskému, to má za následek nižší hodnotu koeficientu ulpění, neboť molekuly neztratí dostatečné množství energie. Lineární funkce daná rov. (II-19) může být rozšířena na tvar:

$$\alpha_i = \alpha_{i0}(1-\theta_i^k) \quad , \tag{II-20}$$

kde index *i* je buď *t* (terč) nebo *s* (substrát). S rostoucí energií nalétávajících molekul hodnota exponentu k (≥1) klesá.

3.3.6 Nestability výboje při reaktivním naprašování

Nestability výboje jsou doprovázeny obloukovými výboji, které jsou významným fenoménem v PVD procesech, zejména pro *dc* reaktivní naprašování anebo při *ac* rekativním naprašování, jehož opakovací frekvence f_r je nízká (viz rov. (II-21)). Hlavní nevýhodou nestabilit je vznik defektů ve vrstvě, které mají vliv na její vlastnosti. Nezanedbatelný je také fakt, že může dojít až ke zničení napájecího zdroje. Příčina vzniku oblouků spočívá v rapidní akumulaci náboje na malé oblasti dielektrika na povrchu terče, které vzniká důsledkem pokrytí terče nevodivou vrstvou. Vzniklý oblouk okamžitě přeruší výboj, což způsobí při konstantním toku reaktivního plynu narůst parciálního tlaku reaktivního plynu a tudíž i celkového tlaku.

Energetické rozložení oblouků závisí na obloukovém módu [35]. Podle velikosti energie oblouků rozeznáváme tři módy:

(I) Bipolární oblouky - $E_{\text{bipolární}}$
(II) Unipolární oblouky - $E_{\text{unipolární}}$
(III) Mikrooblouky - E_{micro}.

$$E_{\text{micro}} > E_{\text{unipolární}} > E_{\text{bipolární}}$$

Pravděpodobnost oblouku mezi bipolární, unipolární a mikroobloukovým módem jsou v poměru 1:10:100 000 tj, každých 100 000 mikroobloků připadá na jeden bipolární oblouk. Pokud pravděpodobnost obloukových módu vzroste až k poměru 10:1000:10000, pak se proces označuje jako nestabilní.

Bipolární oblouky jsou pozorovány mezi substrátem a terčem, nebo mezi stěnou komory a terčem zatímco unipolární oblouky vznikají mezi kovovou a nekovovou částí terče. Tyto nekovové části na povrchu terče jsou podstechiometrické reakční produkty, které jsou deponovány mimo erozivní zónu. Vytváření mikroobloků způsobuje nabití nevodivých částí otráveného terče a jeho následného vybití. Při tomto módu byly pozorovány pouze malé proudové nepravidelnosti. Mikrooblouky jsou nízkoenergetické defekty mající vliv na povrchovou drsnost a případné kontaminace částic mění také optické vlastnosti vrstev.

Hoření unipolárních a mikroobloků může být eliminováno, jestliže kladný náboj akumulovaný na terči je vybíjen před dosažením kritické hodnoty. Toho lze dosáhnout,

pokud opakovací frekvence pulzů f_r je vyšší než kritická frekvence f_{cr}. Hodnota kritické frekvence pulzů f_{cr} může být odhadnuta z následující formule [36]:

$$f_{cr} = (\varepsilon_r \varepsilon_0 E_B / J_i)^{-1} \ , \tag{II-21}$$

kde E_B, ε_r, ε_0 a J_i jsou dielektrická pevnost nevodivého povlaku, dielektrická konstanta tohoto povlaku, permitivita vakua a proudová hustota výboje během záporného napěťového pulzu. Tato rovnice ukazuje, že f_{cr} je funkcí rozprašovaného materiálu. Proto například hoření oblouku nenastává pro reaktivní rozprašování TiO_2 při pulzní frekvenci 30 kHz [11].

4 Oxidační odolnost a teplotní stabilita materiálů

V současné době stoupají požadavky na zvýšení efektivity procesů a tudíž snížení ekonomických nákladů. To nutně sebou přináší potřebu zvyšovat procesní teplotu. Materiály určené pro vysokoteplotní aplikace musí odolávat nejen vysoké teplotě ale také vlivům vnějšího prostředí. Proto je důležité neustále vyvíjet nové materiálové systémy, které budou mít vysokou oxidační odolnost a teplotní stabilitu.

4.1 Oxidační odolnost materiálů

Termínem oxidační odolnost materiálu se rozumí schopnost materiálu odolávat vlivům vnějšího oxidového prostředí i za zvýšené teploty. Oxidace materiálů je většinou nežádoucí jev, který může vést až k úplné degradaci jeho vlastností. To omezuje použití daného materiálu nebo zkracuje jeho životnost.

Oxidační reakce začíná adsorpcí molekul kyslíku z atmosféry, nukleací oxidů, vytvářením tenkých oxidových povlaků a následným růstem do tenké slupky. Dále může pokračovat oxidace difůzí kyslíku do objemu materiálu nebo v případě vrstev může pronikat až k substrátu. Často však již tato slupka tvoří tzv. *difúzní bariéru*, která brání degradaci vlastností materiálu [37]. Typickým příkladem této difúzní bariéry je oxidace

povrchu nerezové oceli, kdy se na jejím vytváří pasivační vrstva Cr_2O_3, která zabraňuje dalšímu pronikání kyslíku do materiálů.

Pro výzkum a popis mechanismu oxidace materiálu příp. jeho teplotní stability je nutné znát nejen termodynamiku ale i kinetiku tohoto procesu, které spojením tvoří úplný obraz procesu. Neboť termodynamika nám určuje pouze směr a míru reakce, zatímco kinetika nám popisuje její rychlost a energie potřebné dostat se z jednoho stavu do druhého, kdy musí být překonány energetické bariéry.

4.1.1 Základy termodynamiky procesu oxidace

Oxidační reakce mezi kovem (M) a kyslíkovým plynem (O_2) může být popsána následující rovnicí:

$$M(s)+O_2(g)\rightarrow MO_2(s) \qquad \text{(II-22)}$$

Z hlediska termodynamiky se bude oxid vytvářet na povrchu kovu, pokud parciální tlak kyslíku v okolním prostředí je větší než parciální tlak kyslíku v rovnováze s oxidem. Tento rovnovážný parciální tlak kyslíku se také někdy nazývá disociační tlak oxidu v rovnováze s kovem a je určen ze standardní volné energie vytvářeného oxidu. Standardní volná energie oxidační reakce může být vyjádřena jako[36]:

$$\Delta G^0 = -RT\ln(a_{MO_2} / a_M\, p_{O_2}) \qquad \text{(II-23)}$$

kde a_{MO2} a a_M jsou aktivity oxidu a kovu a p_{O2} je parciální tlak kyslíku. Obvykle, aktivita prvku ve slitinách je dána $a_M = \gamma_m X_M$, kde γ_m je koeficient aktivity a X_M molární zlomek ve slitině. Jestliže hodnota koeficientu γ_m není k dispozici, je předpokládáno ideální chování směsí a γ_m je přiřazena hodnota jedné. Předpokladem jednotkové aktivity pevných složek, tj. kov a oxid dostáváme jednoduší tvar rovnice

$$\Delta G^0 = -RT\ln(p_{O_2}) \qquad \text{(II-24)}$$

nebo

$$p_{O_2} = \exp(\Delta G^0 / RT) \qquad \text{(II-25)}$$

Rovnice (II-25) dovoluje stanovit parciální tlak kyslíku v rovnováze s oxidem ze standardní volné energie formování oxidu. Grafy standardní volné energie pro vytváření oxidů jako funkce teploty jsou známy jako *Ellingham/Richardsonův diagramy* [37], které jsou použity k získávání informací o parciálním tlaku kyslíku potřebného pro kov k vytvoření oxidu při dané teplotě. *Ellingham/Richardsonovy* diagramy jsou sestaveny pro

experimentální určení ΔG^0 nebo teploty T pro oxidační a sulfidační sérii kovů. Nedůležitější vyjádření pro změnu volné energie s ΔG^0 jako funkce absolutní teploty T ve tvaru:

$$\Delta G^0 = A + BT + C/T + DT^2 \quad \text{(II-26)}$$

je přibližně přímka v teplotním rozsahu, ve kterém se nemění fyzikální stav. Vztah bývá často vyjádřen ve tvaru, kde jsou zanedbány členy zahrnující T^2 a $1/T$

$$\Delta G^0 = A + BT \quad \text{(II-27)}$$

Tato rovnice má stejný tvar jako rovnice vyjadřující změnu standardní volné energie reakce pomocí jeho entalpie a standardní entropie

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{(II-28)}$$

Předpokládáme tedy, že konstanta A je teplotně závislá změna standardní entalpie reakce, ΔH^0, a konstanta B reprezentuje zápornou změnu entropie reakce - ΔS^0.

4.1.2 Základy kinetiky procesu oxidace

Jeden z limitů Ellinghamových diagramů je, že neberou v úvahu kinetiku reakce. Tyto rovnovážné digramy nám pouze říkají, zda za daných podmínek teploty a parciálního tlaku kyslíku je možné vytvářet oxidy. V některých případech se stává, že reakce je z pohledu termodynamiky realizovatelná, ale její kinetika je tak pomalá, že bude trvat velmi dlouhou dobu. Typickým příkladem je vztah mezi grafitem a diamantem, kdy pouze z pohledu termodynamiky by se měl diamant spontánně přeměnit na grafit. Avšak tento jev není v přírodě pozorován, protože uskutečnění této přeměny by vyžadovalo energeticky náročné přerušení stávajících vazeb a vytvoření vazeb zcela nových se změnou atomového uspořádání. Bez dodání této energie je termodynamicky povolený přechod zcela nerealizovatelný. Tato nutná energie k uskutečnění reakce se nazývá *aktivační energie*.

4.1.3 Rychlostní zákony při izotermickém ohřevu

Kombinace termodynamiky a kinetiky dává úplné informace o oxidačním procesu a chování oxidů. Navíc, znalost reakční rychlosti je nezbytný předpoklad pro vysvětlení reakčního mechanismu. Rychlost reakcí a odpovídající rychlostní rovnice pro oxidaci kovu

závisí na několika faktorech. Nejdůležitějšími jsou teplota, parciální tlak kyslíku, povrch materiálu a jeho předchozí úprava. Pro inženýrský návrh vhodného materiálu je kinetika oxidace velmi důležitá, protože dává odhad jeho projektované životnosti při požadované teplotě a prostředí.

Obvykle se setkáváme při izotermickém ohřevu s následujícími rychlostními zákony:

a) *lineární* – rychlost oxidace není závislá na hmotnosti vytvářeného oxidu. V tomto případě není vytvořena ochranná bariéra a kyslík tedy proniká přímo k povrchu materiálu. Tento proces tedy vždy nakonec vede k úplné degradaci materiálu. Takovýto mechanismus oxidace lze popsat rovnicí:

$$dm = k\,dt\,, \tag{II-29}$$

kde k je lineární rychlostní konstanta.

b) *logaritmický* – nejčastěji se s ním setkáváme u kovů, které reagují za nízkých teplot (350 °C) se vzduchem, počáteční rychlost oxidace je velmi vysoká a postupně s časem klesá. Závislost hmotnosti na čase má logaritmický charakter a lze popsat rovnicí:

$$dm = k\frac{dt}{t} \tag{II-30}$$

kde k je logaritmická rychlostní konstanta.

c) *parabolický* - vytvořený oxid tvoří bariéru mezi okolním prostředím a povrchem materiálu. Ionty a elektrony musí difúzí pronikat přes tuto vrstvu a tudíž dochází ke zpomalení rychlosti oxidace. Tento mechanismus oxidace má parabolický tvar popsaný rovnicí:

$$\frac{dm}{m} = k\,dt \tag{II-31}$$

kde k je parabolická rychlostní konstanta.

Často se však lze v praxi setkat s jejich kombinací, např. paralineární zákon. Pro studium mechanismu oxidace je velmi důležitý počátek oxidace. Při vysokých teplotách jsou reakce tak rychlé, že je velmi obtížné odhadnout interakce plyn – kov v počáteční fázi. Proto jsou experimenty prováděny buď při nízkých teplotách nebo při nízkém tlaku za vysokých teplot.

Pro studium počátku oxidace je velmi důležité vymezení čistého povrchu. Podle kinetické teorie plynu, pro 1 cm^2 čistého povrchu, který má kolem 10^{15} míst, trvá méně než sekundu zformovat monovrstvu oxidu při pokojové teplotě a tlaku $\approx 10^{-4}$ Pa. To znamená, že, aby povrch aktivního kovu byl čistý, musí být udržován v prostředí s tlakem daleko nižším než 10^{-4} Pa. Takto dokonale čistý povrch kovu se téměř vyskytuje. To je hlavní důvod, proč jsou vymýšleny povrchově citlivé analytické techniky, jako jsou AES, XPS, SIMS, LEED atd. požadující tlak řádově 10^{-5} Pa. Za normálního atmosférického tlaku a teploty většina povrchů kovů má oxidační povlak, který musí být před studiem počátku oxidace nejprve odstraněn. Procesy, které se vyskytují v případě, že je čistý povrch kovu vystaven kyslíku, jsou:

1) kyslík je adsorbován na čistý povrch a vytváří oxidový povlak, který je vázaný chemisorpcí
2) další povlaky oxidu se budují obvykle pomocí ostrůvkového růstu
3) další růst oxidu závisí na transportu kationtů, aniontů a elektronů přes adsorbovanou monovrstvu.

Kinetika oxidace bude záviset na druhu transportu, který střídavě závisí na procesu záchytu elektronu na rozhraní oxid – plyn, elektronovém tunelování nebo na struktuře vytvořeného oxidu. Kinetika pro první dva procesy obvykle vyplývá z lineárního zákonu, zatímco třetí proces je popsán logaritmickým zákonem. Lze tedy vidět, že mezi počátečním a koncovým stavem je mnoho mezikroků, z nichž nejpomalejší určuje rychlost celého procesu. Většinou nejpomalejším procesem bývá difúze v pevné látce.

4.1.4 Difúze v pevných látkách

Atomy v pevné látce jsou v neustálém pohybu kolem jejich rovnovážných mřížkových míst. Občas několik atomů získá dodatečnou energii a přeskočí do sousedního místa. Tento náhodný pohyb atomů je nazýván *difúze v pevných látkách*. Difúzní délka dosahuje pro plyny několik metrů, několik centimetrů pro tekutiny a kolem 10-100 mm v pevných látkách. Přesto tyto malé rozdíly znamenají, že difúze v pevných látkách hraje velmi důležitou roli v mnoha reakcích v pevné fázi, růstu oxidové slupky, sintrování a vysokoteplotnímu tečení kovů.

Pokud je kov vystaven oxidačnímu prostředí, vytváří se nejprve počáteční tenká vrstva oxidů, která pokrývá celý povrch. Jak roste další oxidový povlak, buď kov iontů ze substrátu nebo ionty kyslíku z vnější atmosféry musí projít skrz počáteční tenkou vrstvu. Transport iontů skrz oxidový povlak obvykle nastává difúzí přes pevnou fázi, která střídavě závisí na nedokonalostech nebo jejích strukturních defektech.

Důležitá pro praxi je znalost rychlosti difúzního procesu. Obecně je rychlost libovolného izotermického difúzního děje v závislosti na teplotě pospána Arheniovou rovnicí, jejíž obecný tvar je:

$$B = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T} \right) \tag{II-32}$$

kde je B rychlost sledovaného děje, A rychlostní konstanta, Q aktivační energie, R molární plynová konstanta a T teplota děje.

4.2 Teplotní stabilita materiálu

Teplotní stabilitou materiálu se rozumí neměnná struktura a tudíž i mechanické vlastnosti materiálu v daném teplotním rozsahu. Zde hraje důležitou roli kinetika procesu, která musí být velmi pomalá nebo v ideálním případě nulová. Teplotně stabilní materiál vrstvy musí mít tedy dostatečně vysokou *aktivační energii* (viz rov. (II-32)), která i přes energeticky výhodné termodynamické ukazatele, musí zabránit konverzi materiálu do jiné struktury a současně musí bránit pronikání vnější atmosféry přes vrstvu k substrátu.

V posledních letech byla věnována velká pozornost vyšetřování teplotní stability tvrdých ochranných a funkčních nanokompozitních vrstev s cílem vyvinout nové vrstvy s teplotní stabilitou vrstev nad 1000°C [38-41]. Toto rozsáhlé vyšetřování dospělo ke třem důležitým výsledkům:

1) Vlastnosti vrstvy se mění v souladu se změnou jejího prvkového a fázového složení. Například, v TM-Si-N povlaku množství N silně ovlivňuje nejen jeho fázové složení, ale také stechiometrii nitridu přechodového kovu TMN_x , zde x=N/TM. Amorfní TM-Si-N nanokompozitní povlaky s nadstechiometrickou fází $TMN_{x>1}$ mají vyšší teplotní stabilitu ve srovnání s podstechiometrickou fází $TMN_{x<1}$. Více detailních informací lze najít v odkazu [39,40].

2) Vysokoteplotní ochranná funkce nejlepších polykrystalických povlaků nepřevyšuje 1000°C kvůli urychlení difúze kyslíku podél hranic zrn. Mírné zlepšení vysokoteplotní ochranné funkce povlaku může být dosaženo, jestliže jsou zrna oddělena tenkou amorfní fází zabraňující pronikání vnější atmosféry podél zrn.

3) Dvě nové skupiny amorfních kompozitních povlaků – (a) a-Si_3N_4/MeN [42-46] a (b) Si-B-C-N – tepelně stabilních až do ~1500°C [47-49] a ~1700°C (b) byly intenzivně vyvíjeny. Tyto amorfní povlaky kvůli absenci zrn (žádná difúze kyslíku z vnější atmosféry k substrátu podél hranic zrn) zabezpečují výbornou ochranu substrátu proti oxidaci až do teploty, při které materiál povlaku začíná krystalizovat. Tvrdost H těchto amorfních povlaků převyšuje 20 GPa. Tato hodnota je dostatečná pro většinu aplikací.

Nicméně, každá amorfní struktura konvertuje nejdříve do nanokrystalické a později do krystalické struktury, pokud pracovní teplota T dosahuje nebo převyšuje krystalizační teplotu T_{cr} daného materiálu vrstvy. Krystalizační proces má za následek vytváření vrstvy s novými vlastnostmi. Velmi důležitý je také fakt, že struktura vrstvy se mění pokud teplota dosáhne nebo převýší teplotu konverze. Konverze jednoho typu struktury na jiný je velmi nebezpečná pro teplotní stabilitu vrstvy, protože změna struktury je doprovázena změnou objemu zrn, které mohou mít za následek popraskání vrstvy. To je důvod proč je nezbytný vývoj nových materiálových systémů, které zabrání transformaci struktury vrstvy v širokém rozsahu teplot, zejména pro T>1000°C.

5 Základní vlastnosti a struktura vybraných oxidů

V této kapitole jsou stručně popsány vlastnosti a struktura materiálů, které jsou stěžejní pro výsledkovou část této dizertační práce. Mezi tyto materiály patří oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, thialit a zirkon silikát.

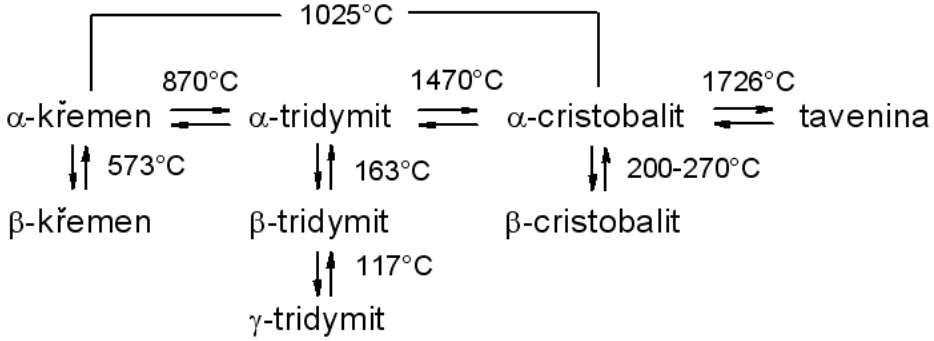
5.1 Oxid křemičitý SiO_2

Oxid křemičitý je velmi odolný materiál vůči kyselinám a hydroxidům, s vyjímkou kyseliny flourovodíkové. Křemenné sklo propouští záření z UV oblasti vlnových délek a je výjimečně odolné vůči teplotním šokům a má velmi nízkou hodnotu koeficientu tepelné roztažnosti. Tento materiál existuje v mnoha alotropických modifikacích, v současné době jich je známo 22. Fázové přeměny v závislosti na intervalu jejich teplotní stability se uskutečňují dvěma způsoby:

1) rychlými přeměnami (enantiotropní) – jsou vratné a probíhají mezi nízko a vysokoteplotními formami jedné modifikace SiO_2

2) pomalými přeměnami (displacivní) – jsou rekonstrukční a probíhají při přeměnách mezi jednotlivými modifikacemi SiO_2

Tyto fázové přeměny v závislosti na teplotě jsou schématicky znázorněny na obr. II-13.



Obr. II-13: Schématické znázornění strukturních přeměn SiO_2 v závislosti na teplotě a rychlosti ohřevu.

5.2 Oxid hlinitý Al_2O_3

Oxid hlinitý je atraktivní materiál pro své výborné mechanické vlastnosti, teplotní a chemickou stálost. Je to polymorfní materiál s metastabilními fázemi δ-, γ-, κ-, χ-, θ-, ale pouze jednou termodynamicky stabilní fází α (klencová), která vzniká až za vysokých teplot T_{cr}~1000°C. Tento fakt silně limituje přípravu vrstev pouze na substráty s vysokou

teplotní stabilitou. Průlom zaznamenal Zywitzki a kol. [50], kteří připravili krystalickou vrstvu α-Al_2O_3 při teplotě 750-770°C použitím pulzního reaktivního duálního magnetronového naprašování. V současné době vzniká urgentní potřeba připravit na průmyslovém zařízení krystalickou vrstvu α-Al_2O_3 při teplotě T_s~500°C nebo nižší pro rychlořezné ocelové nástroje, z důvodu fázových transformací ocelí nad touto teplotou.

Nejčastější metody snížení krystalizační teploty vrstev α-Al_2O_3 spočívají v použití metody iontového plátování [51,52], protože bylo nalezeno, že T_{cr} vrstev klesá a krystalinita roste, pokud povrch rostoucí vrstvy je bombardován vysokým tokem iontů ν_i. Další možnost snížení T_{cr} vrstev α-Al_2O_3 lze dosáhnout, pokud vrstva epitaxně roste na krystalickém substrátu nebo mezivrstvě Fe_2O_3 nebo Cr_2O_3 [53-60].

5.3 Oxid titaničitý TiO_2

Oxid titaničitý je materiál široce používaný v průmyslu pro své výborné vlastnosti, mezi které patří vysoká transparentnost ve viditelné a infračervené oblasti, vysoký index lomu, vysoká dielektrická pevnost a chemická stabilita. V posledních letech stále stoupá zájem o tento materiál z důvodu objevení fotokatalytických a hydrofilních vlastností v UV oblasti záření [61] a v současné době probíhá intenzivní výzkum, který by posunul aktivaci těchto vlastností do viditelné oblasti vlnových délek [62].

Struktura TiO_2 se vyskytuje ve 3 alotropických modifikací (anatas, rutil a brookit). Anatas je stabilní při pokojových teplotách a jeho krystalická struktura je tetragonální. Ve stejné soustavě krystalizuje i fáze rutil, avšak je stabilní při vyšších teplotách. Fáze brookit krystalizuje v ortorombické struktuře.

5.4 Oxid zirkoničitý ZrO_2

Oxid zirkoničitý vyniká chemickou stabilitou, vysokou transparencí, vysokou dielektrickou konstantou (~25) a nízkou teplotní vodivostí, proto nalezl uplatnění jako ochranné tepelné bariéry vrstev, optické filtry, alternativní dialektrikum v mikroelektronice nebo senzor kyslíku (např. lambda sonda). Vlastnosti tenkých vrstvy ZrO_2 byly proto kvůli svým výborným vlastnostem podrobně zkoumány mnoha laboratořemi [63-66].

ZrO_2 má celkem 3 termodynamicky stabilní fáze existující v různých teplotních rozsazích. Monoklinická fáze (*m*-ZrO_2) je termodynamicky stabilní v teplotním rozsahu od pokojové teploty do 1150 °C, tetragonální fáze (*t*-ZrO_2) v teplotním rozsahu od 1150 do 2370°C a kubická fáze (*c*-ZrO_2) v teplotním rozsahu 2370°C do 2700°C, při které přechází do kapalného stavu (za normálního tlaku). Transformace z tetragonální do monoklinické struktury a z kubické do tetragonální je doprovázena zvětšením objemu (4,5% a 2,31%, v daném pořadí), což vede ke vzniku trhlin v materiálu. Během chladnutí tedy dochází k destrukci struktury, a proto se čistý ZrO_2 stává nevhodným pro teplotně zatížené aplikace. Ke stabilizaci tetragonální nebo kubické struktury při pokojových teplotách se nejčastěji přidává určité množství příměsi Y_2O_3, Al_2O_3 nebo CeO_2[67].

5.5 Thialit Al_2TiO_5

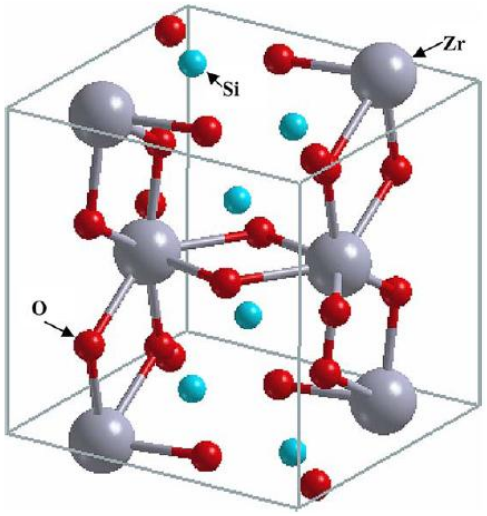
Tento materiál má nízký koeficient teplotní roztažností (~1.10^{-6} °C^{-1}), a proto vyniká odolností proti teplotním šokům. To je způsobeno jeho výraznou anizotropiíi tepelné roztažnosti [68]. Ta má také za následek vznik mikrotrhlin v materiálu během ohřevu. Mechanická pevnost tohoto materiálu roste s poklesem velikosti zrn. Teplota tavení je 1860°C, avšak v teplotním rozsahu 900°C-1280°C se rozkládá na směs fází α-Al_2O_3 a *r*-TiO_2. Tento rozklad může vytvářet cesty snadné difúze po nově vytvořených hranicích zrn, a tak může snižovat oxidační odolnost podkladového materiálu. Teplota tohoto rozkladu může být posunuta k nižším hodnotám vhodnou příměsí SiO_2, MgO, Fe_2O_3, ZrO_2 atd. [69-71].

5.6 Zirkon silikát $ZrSiO_4$

Zirkon silikát je všudypřítomný minerál v sedimentech, magmatu a metamorfovaných horninách. Přitahuje však také zájem materiálového inženýrství kvůli svým fyzikálním vlastnostem jako jsou vysoký bod tání, nízký koeficient tepelné vodivosti (6,1 $W.m^{-1}.°C^{-1}$ při 100°C a 4,0 $W.m^{-1}.°C^{-1}$ při 1400°C), odolnost proti teplotním šokům, nízký koeficient teplotní roztažnosti (5,3.10^{-6} m.°C), výborná chemická stabilita a vysoký index lomu. Zirkon silikát je také slibný dielektrický materiál s vysokou teplotní stabilitou, i pokud je

v přímém kontaktu s křemíkem [72]. Tyto vlastnosti předurčují zirkon silikát pro aplikace v mikroelektronice, v optickém průmyslu nebo v jaderném průmyslu jako tepelné bariéry.

$ZrSiO_4$ zahrnuje dvě uspořádání čtyřstěnu SiO_4 a dvanáctistěnu ZrO_8. Tyto dvě odlišné uspořádání odpovídají dvěma rozdílným fázím v závislosti na tlaku. Při nízkém tlaku má prostorově centrovanou tetragonální strukturu (viz obr. II-14), často je tato struktura označována jako zirkon, a při vyšším tlaku má také prostorově centrovanou tetragonální strukturu ale s jinou prostorovou grupou [73-74]. Toto prostorové uspořádání je označováno jako scheelit.



Obr. II-14: Krystalová struktura $ZrSiO_4$ v její zirkonové fázi [72].

Kapitola III

Cíle dizertační práce

Cíle dizertační práce

Předmětem dizertační práce je vytváření nových materiálových systémů Al-Ti-O a Si-Zr-O reaktivním magnetronovým naprašováním a prozkoumání jejich vlastností. Hlavní pozornost je třeba soustředit na (1) mechanické vlastnosti, (2) tepelnou stabilitu vrstev a (3) zvýšení depoziční rychlosti transparentních oxidových vrstev.

Hlavní cíle dizertační práce jsou následující:

1. Snížit teplotu krystalizace Al_2O_3 vrstev jejich legováním titanem.

2. Připravit Si-Zr-O vrstvy a vyšetřit jejich stabilitu při tepelném cyklování nad 1000°C.

3. Připravit transparentní Si-Zr-O vrstvy s depoziční rychlostí stovek nm/min reaktivním naprašováním z roztaveného terče magnetronu, tj. kombinovaným procesem rozprašování a odpařování terče magnetronu.

Kapitola IV

Metody zpracování

Metody zpracování

V této kapitole jsou popsány depoziční systémy pro přípravu tenkých vrstev Si-Zr-O a Al-Ti-O a analytické metody použité pro charakterizaci vlastností připravených vrstev.

1 Depoziční systémy

Depoziční systémy použité pro přípravu (i) Zr-Si-O a (ii) Al-Ti-O se skládají z těchto základních komponent:

(1) depoziční komora
(2) zdroj elektrické energie
(3) čerpací systém
(4) přívody plynů (Ar, O_2)
(5) ovládací zařízení

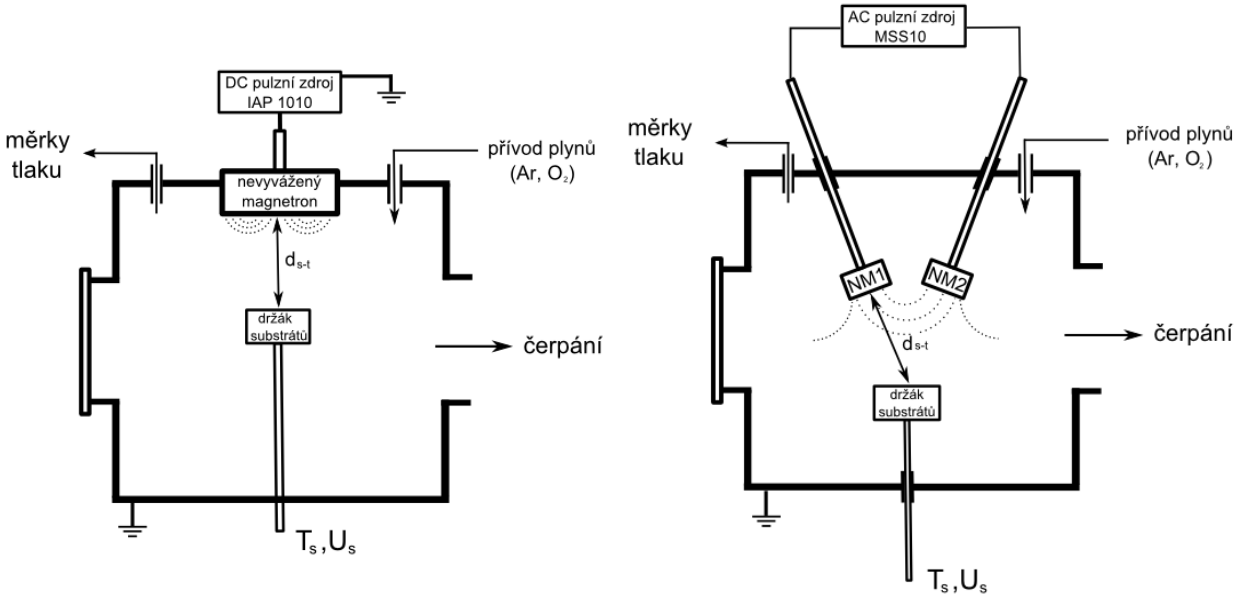
Jednotlivé systémy se liší pouze v použitém zdroji, v konfiguraci magnetronů a druhu a geometrie materiálů terčů, proto následující popis experimentálních systémů bude společný. Pouze v místech, kde se budou jednotlivé systémy lišit, bude zdůrazněn jejich rozdíl.

1.1 Depoziční komora, čerpací systém a přívody plynů

Schéma depoziční komory je znázorněno na obr. IV-1. Depoziční komora je vyrobena z nerezové oceli a slitin hliníku o vnitřním průměru $\varnothing_i$ 45 cm a výšce 40 cm (V_{komory}=0,064 m^3) a obsahuje magnetron (příp. duální magnetron), držák substrátu (velikost plochy S=100 cm^2), měrky tlaku a přívod plynů. Komora je čerpána pomocí difúzní výměvy (2000 l/s) a předčerpávána rotační olejovou výměvou (30 m^3/hod). Tato soustava výměv dosáhne mezního tlaku 1.10^{-3} Pa.

Depoziční komora použita pro přípravu vrstev Al-Ti-O obsahuje nevyvážený magnetron spojený s DC pulzním zdrojem IAP 1010 (viz kap. IV-1.2.2). Pro přípravu vrstev Si-Zr-O byl použit duální magnetron v uzavřené konfiguraci magnetického pole spojený s AC pulzním zdrojem MSS 10 (viz kap. IV-1.2.1).

Držák substrátu Grado 901 (*Hengstler*) je na plovoucím potenciálu (*Us=Ufl*) a lze odporově vyhřívat až na T_s=800°C. Změnou polohy ve vertikálním směru lze měnit vzdálenost terč-substrát (d_{s-t}). Velikost průtoku plynů (Ar, O_2) z tlakových lahví je ovládáno průtokovými ventily spojené s řídící jednotkou Multi Gas Controller 647 C (firma MKS) v rozsahu 0-100 sccm pro O_2 a 0-20 sccm pro Ar.



Obr. IV-1: Schéma depoziční komory pro přípravu vrstev (a) Al-Ti-O a (b) Si-Zr-O.

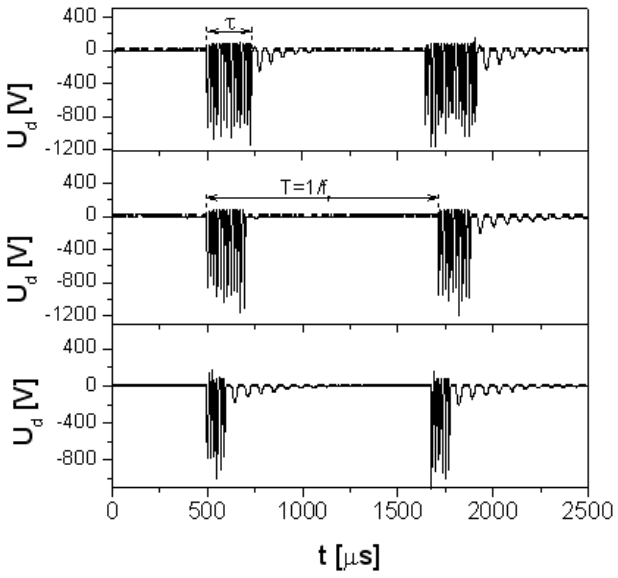
Měření tlaků je zajištěno 3 měrkami (Kapacitní, Piraniho a Penningova) z důvodů rozdílných měřících rozsahů. Pracovní tlak v průběhu depozice je kontrolován kapacitní měrkou, která umožňuje nastavit „off-set“ hodnotu pracovního tlaku vůči základnímu tlaku p_0 (2.10^{-3} Pa).

1.2 Zdroje proudu

Použité zdroje při plazmových depozicích jsou klíčové pro výslednou strukturu a vlastnosti vrstev, neboť změnou proudových a napěťových charakteristik lze dosahovat odlišných vlastností vrstev [75-78]. Proto jsou následující kapitoly podrobně zaměřeny na vlastnosti zdrojů použitých k přípravě vrstev v této práci.

1.2.1 Zdroj DORA MSS-10

Pro depozice vrstev Si-Zr-O byl použit zdroj DORA MSS 10 (*Dora Electronic Lab, Wroclaw, Polsko*). Tento zdroj umožňuje rozprašovat terče v bipolárním a unipolárním režimu, a proto je vhodný k zapojení v konfiguraci s duálním magnetronem (viz kap. II-3.2.2). V našem případě byl zdroj zapojen v bipolárním režimu, ve kterém dosahuje maximálního výkonu 10 kW. Opakovací frekvence je f_r=830 Hz a AC frekvence f_{AC}=57 kHz. Na obr. IV-2 jsou znázorněny průběhy výbojového napětí pro 3 různé hodnoty průměrného výbojového proudu I_d.

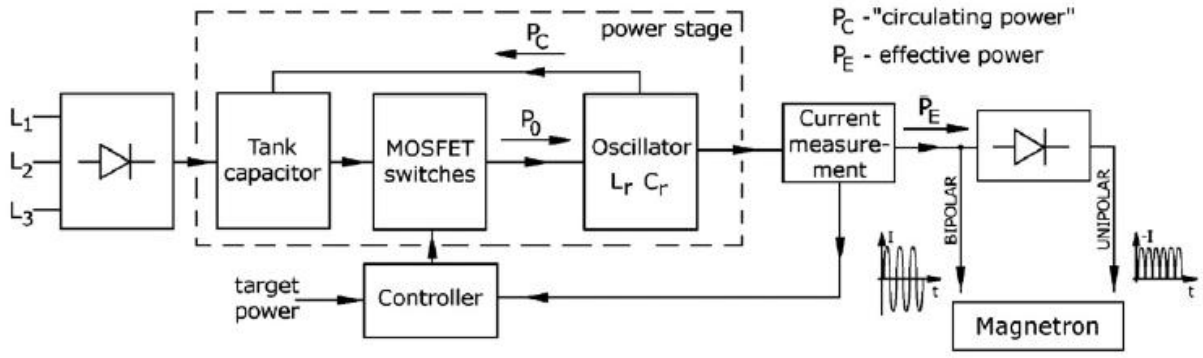


I_d [A]	duty cycle [%]	τ [μs]
1.5	21	252
1.0	18	216
0.5	9	108

Obr. IV-2: Průběhy napětí U_d zdroje MSS 10 pro 3 různé hodnoty proudu I_d.

Z obr. IV-2 je vidět, že s rostoucím průměrným výbojovým proudem I_d se zvyšuje „duty cycle“ (střídma). Blokové schéma tohoto zdroje je znázorněno na obr. IV-3. V tomto obrázku je důležité si všimnout „*cirkulujícího výkonu*“ P_C. Tato složka výkonu představuje nevyužitou energii, která se vrací zpět do kondenzátorů oscilačního obvodu. Tento zdroj je optimalizován na jednu hodnotu zátěže (~50 Ω). Pokud se bude reálná hodnota zátěže lišit od této optimální hodnoty, pak rozdíl se projeví nárůstem P_C. Efektivní výkon P_E je přenášen do plazmatu z hlavního kondenzátoru oscilačního obvodu přes MOSFETový přepínač a oscilující obvod. Tento zdroj je řízen proudem pro nízké impedance a pro vysoké je řízen napětím, proto tedy pracuje stabilně v širokém rozsahu zátěží.

“Cirkulující výkon” je nový parametr procesu rozprašování, který by mohl být velmi užitečný a účinný nástroj v této technologii, protože rychle a efektivně odráží změny procesu [79] (tj, změnu celkového tlaku, parciálního tlaku reaktivního plynu, intenzitu magnetického pole, pokrytí terče reaktivním plynem, atd.).



Obr. IV-3: Blokové schéma zdroje DORA MSS 10 [79].

Cirkulující výkon závisí tedy jednak na impedanci plazmatu ale také na impedanci rozprašovaného terče. Impedance terče spočívá v odporu materiálu terče a kapacitance vrstvy vytvářené na jeho povrchu. Proto je tento parametr dobrý indikátor stavu povrchu terče a plazmatu během reaktivního magnetronového naprašování. Impedance plazmatu závisí na několika faktorech, mezi které patří intenzita a rozložení magnetického pole, koeficient sekundární emise elektronů terčového materiálu, rozměry terče, složení a tlak pracovní atmosféry. Změna impedance plazmatu a povrchu terče při pokrývání reaktivním plynem se projevuje právě změnou cirkulujícího výkonu. Tento parametr je tedy dobrý indikátor nejen toho v jakém módu (kovovém, přechodovém, reaktivním) se v průběhu

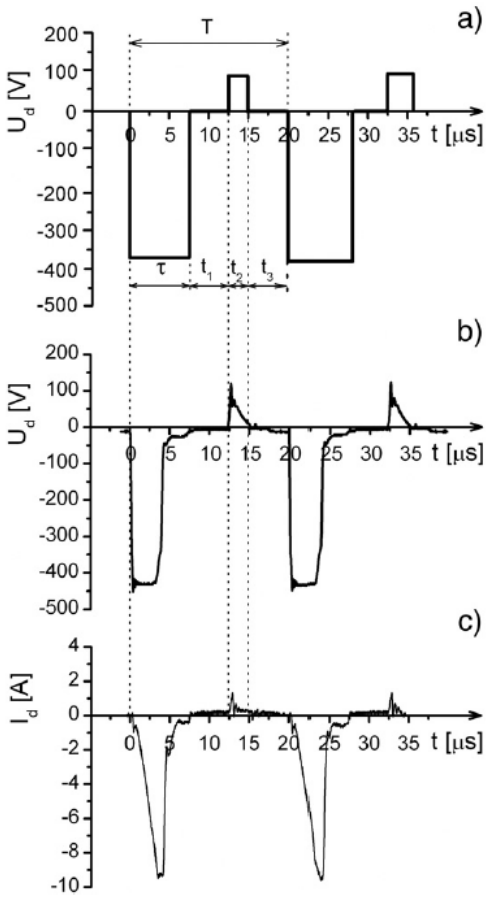
reaktivní depozice nacházíme, ale i jak daleko jsme v daném módu. To nám umožňuje připravovat vrstvy blízko kovového módu a zároveň s dostatečným množstvím reaktivního plynu v pracovní atmosféře, a tudíž lze vytvářet stechiometrické vrstvy velmi vysokou depoziční rychlostí.

Celkový výkon zdroje je pak dán součtem P_C a P_E. To znamená, že nárůst P_C způsobí pokles P_E při konstantním celkovém výkonu. Nárůst P_C má tedy při konstantním celkovém výkonu za následek pokles plošné hustoty efektivního výkonu na terč a tudíž při zachování ostatních podmínek způsobuje pokles depoziční rychlosti. Tento pokles se dá eliminovat použitím vhodné velikosti hodnoty P_C.

1.2.2 Zdroj IAP 1010 (EN Technologies)

Vrstvy Al-Ti-O byly připraveny zdrojem IAP 1010 (*EN Technologies*). Maximální výkon tohoto zdroje dosahuje 10 kW a lze s ním rozprašovat terče v asymetrickém bipolárním, unipolárním nebo DC režimu. Nastavením zdroje lze v širokém rozsahu měnit průběhy proudu a napětí a tak efektivním způsobem lze ovlivňovat vlastnosti vrstev.

Vrstvy Al-Ti-O byly připraveny v DC pulzním asymetrickém režimu s opakovací frekvencí f_r=50 kHz. Hodnota průměrného výbojového proudu I_d byla kontrolována délkou záporného pulzu τ. Další parametry zdroje byly nastaveny na hodnoty: τ=7.5 μs, τ/T=0.375, t_2=2.5 μs s U_d=+100V, t_1=t_3=5μs, viz obr. IV-4.



Obr. IV-4: Časový průběh (a) výbojového napětí U_d bez výboje, (b) výbojového napětí U_d s výbojem a (c) výbojového proudu I_d s magnetronovým výbojem.

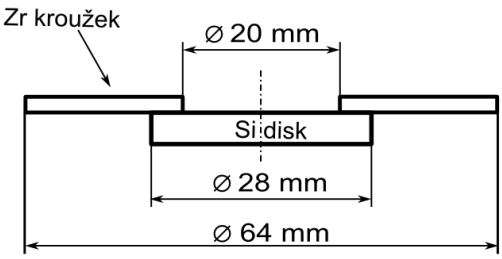
Reálné průběhy výbojového napětí U_d a proudu I_d během pulzu jako funkce času t jsou znázorněny v obr. IV-4b a c. Rozdíl ve tvaru pulzu U_d (viz obr. IV-4a a obr. IV-4b) je kvůli změně impedance plazmatu s časem t v přítomnosti výboje.

1.3 Terče magnetronů

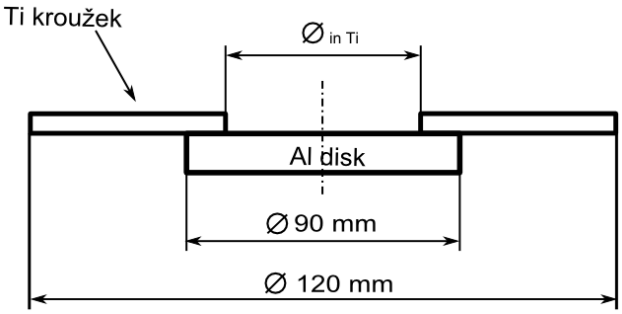
Terč použitý pro přípravu vrstev Si-Zr-O se skládá z křemíkového disku ($\varnothing_{Si}$=28 mm) a zirkonového kroužku s vnitřním průměrem $\varnothing_{in\ Zr}$ = 20 mm. Na obr. IV-5a. je vyfocen a schématicky znázorněn řez tohoto terče. Tyto terče zapojené v konfiguraci s duálním magnetronem byly oba shodné.

Terč pro přípravu vrstev Al-Ti-O se skládá z hliníkového disku ($\varnothing_{Al}$=90 mm) a titanového kroužku, který měl 3 různé hodnoty vnitřního průměru ($\varnothing_{in\ Ti}$ = 35, 50 a 60 mm).

a)



b)



Obr. IV-5: Fotografie a schématický řez složeného terče z (a) křemíkového disku a zirkonového kroužku (b) hliníkového disku a titanového kroužku.

2 Substráty a jejich příprava před depozicí

Tenké vrstvy byly deponovány celkem až na pět různých substrátů:

(a) křemíkový monokrystal s krystalografickou orientací (100),
(b) křemíková destička s krystalografickou orientací (100),
(c) slinutý korund (α-Al_2O_3) ,
(d) safírová destička (monokrystal α-Al_2O_3),
(e) sklo.

Důvodem volby těchto substrátů jsou rozdílné požadavky analytických technik na vlastnosti substrátů (viz tab. IV-1).

Tab. IV-1: Přehled použitých substrátů a příslušných analýz.

Substrát	Rozměry [mm^3]	Analýza	Měřící zařízení
Si (100)	35x5x0.4	Tloušťka, vnitřní pnutí	Dektak 8
Si (100)	20x20x0.4	XRD XRF RBS mechanické vlastnosti	X´Pert PRO *MagiX PRO* Fishescope H100
Slinutý korund	10x10x0.5	Tepelná stabilita, vysokoteplotní oxidace	Setaram 2400
Safír	10x10x0.5		Setaram 2400
Sklo	20x20x1	Transmitance	Specord M400

Adheze deponovaných vrstev velmi závisí na kvalitní přípravě povrchu substrátů, proto byly všechny substráty nejprve předčištěny v izopropylalkoholu a následně byly čištěny pomocí ultrazvuku po dobu 10 min v acetonové lázni při pokojové teplotě. Tím bylo docíleno vysoké čistoty povrchu substrátu a dostatečné adheze mezi vrstvou a substrátem.

3 Analýzy tenkých vrstev

Vyšetřované vlastnosti vrstev byly následující:

(1) Tloušťka h

(2) Vnitřní nutí σ

(3) Mechanické vlastnosti - tvrdost H, efektivní Youngův modul pružnosti E^*, elastická vratnost W_e

(4) Fázové složení (XRD)

(5) Prvkové složení (XRF, RBS)

(6) Transmitance T

(7) Vysokoteplotní oxidační odolnost a teplotní stabilita

(8) Drsnost povrchu

3.1. Měření tloušťky vrstev

Znalost tloušťky vrstvy *h* je velmi důležitá informace nejen pro následné analýzy vrstev (mechanické vlastnosti, vnitřní pnutí, XRF), ale také pro vyhodnocení efektivity procesu.

Ke změření tloušťky vrstvy bylo v našem případě nutné vytvořit ostrý přechod mezi nadeponovanou vrstvou a původním povrchem substrátu. To bylo docíleno překrytím konce křemíkového substrátu Si (100) o rozměrech 35x5x0.381 mm^3 před depozicí. Tím je zamezeno nadeponování vrstvy pod zakrytým koncem substrátu a vznikne tak ostré rozhraní mezi vrstvou a substrátem.

Tloušťky vrstev byl změřeny dotykovým profilometrem Dektak 8 Stylus Profiler (Veeco). Tento profilometr je řízen počítačem a má vysoké vertikální rozlišení (až 1 nm).

Rozhraní mezi nadeponovanou vrstvou a zakrytou částí substrátu je změřeno pomocí skenu diamantového hrotu přes toto rozhraní. Výstupem na monitoru je tedy profil rozhraní vrstva-substrát, z jehož výškové diference lze změřit tloušťku vrstvy *h*.

Depoziční rychlost a_D se pak získá podílem změřené tloušťky vrstvy *h* a doby depozice t_D:

$$a_D = \frac{h}{t_D}\left[nm/\min\right] \qquad \text{(IV-1)}$$

3.2. Měření vnitřního pnutí σ

Znalost vnitřního pnutí vrstev je velmi důležitá informace k jejich možným aplikacím. Vnitřní pnutí ve vrstvách má dvě složky:

(1) růstové pnutí σ_i

(2) teplotní pnutí σ_{th}

Růstové pnutí σ_i vzniká během růstu vrstvy nahromaděním krystalografických defektů. Zatímco tepelné pnutí σ_{th} vzniká kvůli rozdílným teplotním součinitelům délkové roztažnosti vrstvy α_f a substrátu α_s. Tepelná složka pnutí může být vypočítána z následující rovnice:

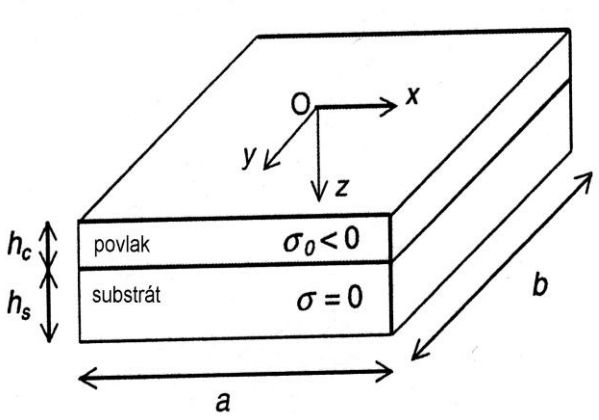
$$\sigma_{th} = \left[E_v /(1-\nu_f)\right](\alpha_s - \alpha_f)(T - T_s), \qquad \text{(IV-2)}$$

zde E_v je Youngův modul pružnosti vrstvy, ν_f je Poissonovo číslo vrstvy, T_s je teplota substrátu a T je teplota, při které je σ_{th} měřeno. Celkové vnitřní pnutí vrstvy je dáno součtem obou těchto složek $\sigma = \sigma_i + \sigma_{th}$.

Metoda, která byla použita ke změření vnitřního pnutí σ, je tzv. průhybová metoda. Tato metoda vychází z toho, že vnitřní pnutí ve vrstvě závisí na poloměru zakřivení měřeného povrchu. Tento vztah je dán tzv. *modifikovanou Stoneyho rovnice* [80]:

$$\sigma = -\frac{1}{6}\frac{E_S}{(1-\nu_S)}\frac{h_S^2}{h_c}\frac{1}{R} \qquad \text{(IV-3)}$$

kde E_s je Youngův modul pružnosti substrátu, h_s tloušťka substrátu, h_c tloušťka vrstvy, ν_s Poissonovo číslo substrátu a *1/R* zakřivení povrchu (podle naší konvence viz obr. IV-6.), Zakřivení *1/R* je kladné, jestliže konkávní strana je orientována ve směru kladné osy z:



Obr. IV-6: Geometrie vzorku a pnutí před relaxací.

Pro platnost rov. IV-3. je nutné splnit následující základní předpoklady:

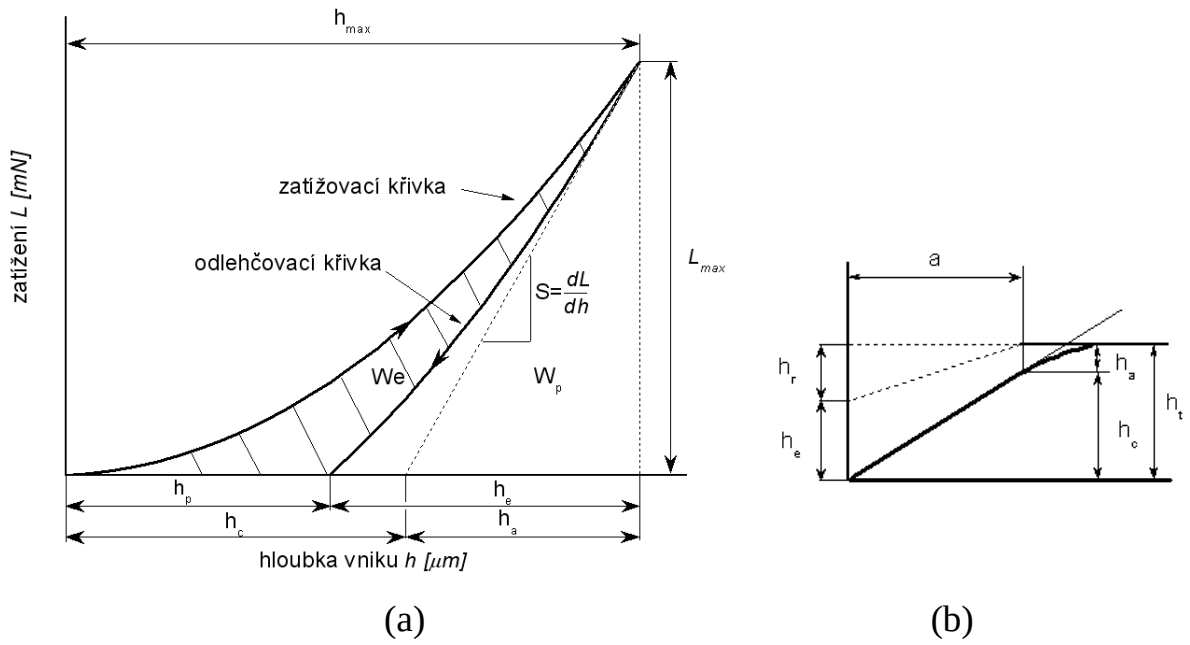
1) tloušťky substrátu a vrstvy jsou velmi malé ve srovnání s příčným rozměrem substrátu (h_c,h_s<<b≤a)
2) tloušťky vrstvy jsou malé ve srovnání s tloušťkou substrátu (h_c<<h_s)
3) substrát a vrstva jsou homogenní, izotropní a lineárně elastické

Tyto podmínky kladené na substrát dobře splňuje křemíkový substrát Si (100) o rozměrech 35x5x0.381 mm^3 (viz tab. IV-1).

Vnitřní pnutí vrstev bylo změřeno dotykový profilometr Dektak 8 Stylus Profiler, který ze záznamu profilu povrchu vrstvy a znalosti tloušťky a materiálu substrátu spočítá z modifikované Stoneyho fomule (viz rov. IV-3.) velikost vnitřního pnutí.

3.3 Měření mechanických vlastností vrstev

Mechanické vlastnosti vrstev jsou klíčové pro většinu aplikací. K jejich změření byla použita *indentační metoda*. Tato metoda se v našem případě skládá ze dvou fází – zatěžovací a odlehčovací. Při tomto zatěžování a odlehčování vzorku indentorem vzniká tzv. *indentační křivka* (obr. IV-7a), která charakterizuje daný materiál a je dána závislostí velikosti zátěže na hloubce vniku indentoru. V první fázi zatěžování dojde nejprve ke kontaktu mezi měřícím hrotem a povrchem měřeného vzorku, odpovídající nastavené velikosti odporové síly. V další fázi dochází se zvyšujícím se zatížením ke zvětšování hloubky vniku až do své maximální hodnoty h_{max} (viz obr. IV-7a.), dané maximálním zatížením L_{max}. V této fázi dochází v materiálu k elasticko-plastické deformaci, která se projevuje rostoucí hloubkou vniku měřícího hrotu. Závislost použitého zatížení L na hloubce vniku h je v této fázi nazývána *zatěžovací křivkou* (viz obr. IV-7a). Poté následuje odlehčování vzorku a tomu odpovídá klesající hloubka vniku indentoru. Materiál při odlehčování vrací elasticky deformované vazby do stabilního stavu, ale plasticky deformované vazby zůstávají trvale porušeny a v jejich důsledku vznikne otisk měřícího hrotu v materiálu. Takto vzniklá křivka se nazývá *odlehčovací křivka* a dostane se postupným odlehčování zátěže až do nulového zatížení indentoru.



Obr. IV-7: Schématický diagram (a) zatěžovací křivky a (b) odpovídající geometrie zatěžovacích parametrů.

Indentační křivka nám nepřináší informace pouze o tvrdosti, ale dává nám i další informace o mechanických vlastnostech daného materiálu. Ze znalosti velikosti zatížení L a hloubky vniku h můžeme vypočítat Youngův efektivní modul pružnosti. Získá se derivováním odlehčovací křivky dL/dh v lineární části, blízko maximálního zatížení vzorku. Další informace přináší například plocha pod zatěžovací křivkou, která odpovídá celkové energii plastické i elastické deformace W_T, plocha mezi odlehčovací a zatěžovací křivkou značí disipační energii plastické energie W_{pl} a plocha pod odlehčovací křivkou odpovídá elastické energii W_E. Plastická tvrdost je tím větší čím menší je poměr mezi plochou disipační energie a plochou odpovídající celkové energii, tj. W_{pl}/W_T. Poměr W_E/W_T značí elastickou vratnost, označovanou jako W_e. Tvrdost měřená pomocí indentoru se spočte ze vzorce:

$$H_{pl} = \frac{L_{\max}}{26{,}43 h_c^2} \qquad \text{(IV-4)}$$

Z indentační křivky lze vypočítat i modifikovaný Youngův modulu pružnosti:

$$S = \frac{dL}{dh} = 2\beta E^* \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \quad , \qquad \text{(IV-5)}$$

kde S je gradient indentační křivky, f zatížení indentoru, h hloubka vtisku, A_c velikost kontaktní plochy, E^* modifikovaný modul pružnosti a β geometrická konstanta indentoru.

Modifikovaný modul pružnosti zahrnuje vliv elastické deformace měřeného materiálu ale i indentoru:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_f^2}{E_f} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad , \tag{IV-6}$$

kde E_f a E_i jsou Youngovy moduly vrstvy a indentoru a ν_v a ν_i jsou Poissonova čísla vrstvy a indentoru.

Aby získané výsledky měření byly objektivní, je nutné dodržet následující zásady:

(i) Hloubka vniku indentoru by neměla přesáhnout 10% celkové tloušťky vrstvy z důvodu ovlivnění tvrdosti vrstvy substrátem.
(ii) Vrstva by měla být alespoň 2 μm silná, aby měření nebylo ovlivněno povrchovými nerovnostmi vrstvy.
(iii) Porovnávat vzorky s malým vnitřním pnutím, aby výsledná tvrdost nebyla ovlivněna právě vneseným pnutím.
(iv) Vybírat oblasti vhodné k měření, na mikroskopu mikroindentoru najít části vrstev bez strukturních vad a tam zadávat cíl měření.
(v) Měřit na více místech vzorku, aby výsledná tvrdost nebyla ovlivněna náhodným měřením.

Mechanické vlastnosti vrstev byly měřeny pomocí mikrotvrdoměru Fisherscope H100. Fischerscope H100 je automatizovaný systém od firmy *Fischer Technology Inc.* pro měření tvrdosti a vyhodnocování mechanických vlastností. Tento tvrdoměr měří mechanické vlastnosti tzv. Vickersovou metodou s vrcholovým úhel diamantového hrotu 136°. Pro všechny vrstvy byla použitá stejná velikost zatížení L=10 mN i stejná doba zatěžování a odlehčování t=10 s. Na každém vzorku bylo provedeno celkem 25 vpichů. Výsledné mechanické vlastnosti dané vrstvy jsou získány statistickou analýzou mechanických vlastností naměřených 25 křivek.

3.4 Určení fázového složení vrstev

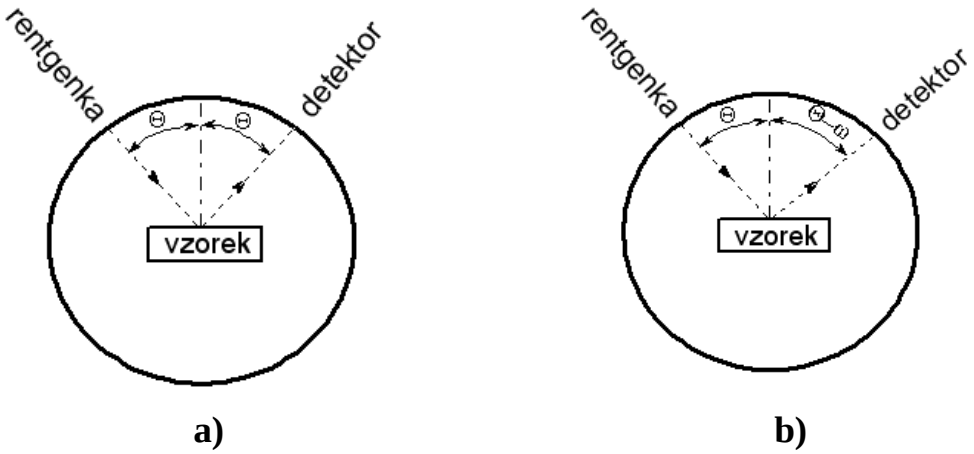
Fázové složení vrstev bylo určeno metodou rentgenové difrakce (angl. zkr. XRD), která patří mezi nedestruktivní metody. V rentgenové difrakční analýze se využívá poznatku konstantních vzdáleností atomů uspořádaných v krystalu. Při dopadu fotonu s vlnovou délkou odpovídající rentgenovému záření ($\lambda \approx 10^{-2}$-5 nm) na atom dochází k rozkmitání elektronů v elektronovém obalu atomu. Ty se stávají zdroji rentgenového záření s vlnovou délkou stejnou nebo srovnatelnou s dopadajícím primárním zářením. Difrakci rentgenových paprsků lze ve zjednodušení vysvětlit jako odraz na atomových mřížkových rovinách. V určitých směrech se rozptylované záření od jednotlivých mřížkových atomů zesiluje, je tedy ve stejné fázi, a v jiných zeslabuje, má tedy různou fázi. Protože záření může být zesilováno pouze za přispění atomů ze soudních rovin, potom podmínka zesílení odraženého záření nastává tehdy, pokud dráhový rozdíl při rozptylu na sousedních rovinách je roven celistvému násobku vlnových délek. Tento jev je popsán rov. IV-7 a je znám jako *Braggův zákon:*

$$n\lambda = 2d \sin \Theta , \tag{IV-7}$$

kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d je mezirovinná vzdálenost a Θ je úhel určující polohu difrakčního maxima.

U krystalických látek se tedy v určitých směrech objevují ostrá difrakční maxima, ze kterých lze určit strukturu a fázové složení zkoumané látky. U amorfních a kapalných látek nevznikají ostrá difrakční maxima, protože jejich struktura nemá pravidelně rozmístěné atomy v materiálu a je pozorován pouze šum.

Na obr. IV-8a je znázorněn princip měření Breg Brentano metodou a na obr. IV-8b je znázorněn princip měření v tzv. rozfokusovaném módu, který potlačuje silné reflexe od preferenčních rovin substrátu a tím umožňuje lépe identifikovat fázové složení tenkých vrstev, jejichž difrakční roviny se překrývají s difrakčními rovinami substrátu.



Obr. IV-8: Princip měření metodou rentgenové difrakce v a) Breg-Brentano konfiguraci a b) v rozfokusovaném módu

Fázové složení metodou rentgenové difrakce bylo měřeno na difraktometru X´Pert PRO (*PANanaytical, Holandsko*) s CuK_α (40kV, 40 mA, λ=0,154187 nm) pracující v Bragg-Brentano konfiguraci ale i v tzv. rozfokusovaném módu.

3.5 Určení prvkového složení vrstev

Prvkové složení vrstev bylo určeno metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie (angl. zkr. XRF), která byla kalibrována podle metody RBS.

3.5.1 Metoda rentgenové fluorescenční spektroskopie

Princip této nedestruktivní metody spočívá v interakci atomů vzorku s proudem rentgenového záření o vysoké energii a její následné interpretaci. Toto záření je schopno excitovat elektron ve vnitřní slupce elektronového obalu atomu, který dokonce může opustit atom. Ve chvíli, kdy se uvolní vnitřní elektron, elektrony z vyšších slupek spadnou na jeho místo a uvolní přebytečnou energii ve formě fotonu, která bude nižší, než byla energie původního rentgenového fotonu. Elektrony mohou popadat kaskádovitě, takže se může objevit spektrum různých fotonů a právě toto fluorescenční spektrum se používá k identifikaci atomu. Metodu lze dále dělit do dvou skupin podle způsobu detekce: (i) vlnově disperzní a (ii) energiově disperzní. U vlnově disperzní metody se záření nejprve

monochromatizuje na difrakčním krystalu podle vlnové délky a poté přichází do detektoru. U energiově disperzní metody přichází současně záření všech prvků do detektoru. Výstupem je pak spektrum, ve kterém je zobrazen počet pulsů za sekundu (cpsec) pro příslušné vlnové délky (nm) nebo pro příslušné energie (keV).

Prvková analýza vrstev v této práci byla provedena vlnově disperzním přístrojem *XRF spektrometrem MagiX PRO* (*PANanalytical, Holandsko,* 4kW zdroj záření). Chyba měření této metody dosahuje pro těžké prky 5% a pro lehké prvky až 10 %. Její nevýhodou je, že je zde nutný předpoklad homogenního složení vrstvy.

3.5.2 Rutherfordova metoda zpětně odražených iontů (RBS)

Tato metoda patří mezi nedestruktivní analytické metody. Její princip spočívá v detekci energetických spekter pružně rozptýlených iontů od těžších atomů v daném materiálu. Spektrum zpětně odražených iontů je měřeno polovodičovými detektory. Velikost energie zpětně odražených iontů, které detekujeme pod určitým úhlem vůči směru dopadajícího svazku, je ovlivněna ztrátou energie vlivem změny hybnosti při srážce s jádrem atomu vzorku a ztrátě energie způsobené průchodem částice v krystalové mřížce vzorku. Tato metoda je vhodná pro stanovení hloubkových koncentračních profilů téměř všech prvků. Analýza velmi lehkých prvků je obtížná z důvodů nízkých účinných průřezů pružných rozptylů. Detekční limity se pohybují v rozmezí 10^{13}-10^{15} atomů/cm^2 a hloubkové rozlišení dosahuje 10 nm.

Prvková analýza provedena metodou RBS byla využita ke zpřesnění analýzy výsledků získaných z fluorescenční spektroskopie. Jako dopadajících částic na vzorek bylo použito protonů s energií 2.32. MeV. Chyba měření je v rozsahu 2-5%.

3.6 Měření transmitance vrstev

Dopadající elektromagnetické záření na vzorek může být absorbováno, odraženo nebo může projít vzorkem, případně emitovat sekundární záření. Většinou však dochází ke kombinaci výše zmíněných efektů, které lze popsat rovnicí:

$$A+R+T = 1, \qquad \text{(IV-8)}$$

kde *A* označuje absorbanci, *R* reflektanci a *T* transmitanci. Pro opticky průhledné vrstvy je důležité, aby hodnota transmitance byla co nejvyšší. Tím lze docílit správným výběrem materiálu s kombinací s antireflexní úpravou. Transmitance *T* je definována jako podíl intenzity světla *I*, které prošlo vzorkem, a intenzity dopadajícího světla I_0:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \ , \tag{IV-9}$$

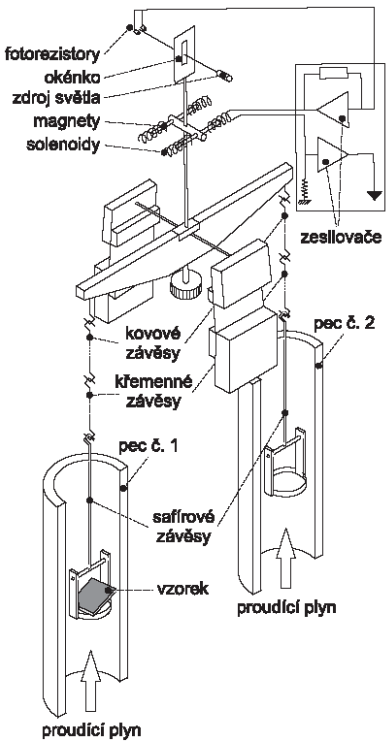
zde α je absorpční koeficient a *d* je tloušťka vrstvy.

Transmitance *T* byla měřena spektrometrem *Specord M 400* (*Carl Zeiss* Jena) v rozmezí vlnových délek 300-800 nm, které byly získány filtrováním světla lampy přes laděný monochromátor. Výstupem je soubor dat, který se skládá z hodnoty transmitance *T* při dané vlnové délce λ.

3.7 Termogravimetrická analýza

Princip termogravimetrické analýzy je založen na analýze změn hmotnosti zkoumaného vzorku v závislosti na teplotě. Hodnota teploty se může v průběhu analýzy zvyšovat či snižovat (tzv. dynamická metoda) nebo může být sledována změna hmotnosti při izotermálním ohřevu (statická metoda), viz kap. II-4.1.3. Nárůst hmotnosti může být způsoben adsorpcí, absorpcí anebo reakcí vzorku s plynem. Naopak její úbytek způsobuje vypařování, sublimace, dekompozice, reakce plyn-pevná látka anebo dehydratace.

Princip měření je znázorněn na obr. IV-9 a spočívá ve velmi přesném měření okamžité hmotnosti vzorku při dané teplotě pomocí velmi citlivých vah [81]. Výsledkem tohoto měření je křivka závislosti změny hmotnosti zkoumaného materiálu se změnou teploty, jejíž následnou analýzou lze zjistit důležité informace o chování daného materiálu v závislosti na teplotě. Termogravimetrická křivka byla získána pomocí zařízení TAG 2400 s maximálním rozlišením 3 μm a rozsahem Δm=200mg.



Obr. IV-9: Schématické znázornění principu termogravimetrického měření pomocí zařízení Setaram TAG 2400[81].

3.8 Měření povrchové drsnosti

Střední povrchová drsnost R_a, dále již jen povrchová drsnost, vypovídá o morfologii daného povrchu a je dána vztahem:

$$R_a = \frac{1}{l}\int_0^l |y(x)|dx \quad , \tag{IV-10}$$

kde *y(x)* funkce popisující profil od střední čáry, *x* úsečka profilu odečítána na střední čáře, *l* základní délka. Pro střední čáru platí rovnost obsahu ploch pod a nad touto čárou, tj.:

$$\sum_{i=1}^{n} S_i = \sum_{i=1}^{n} S_i' \quad , \tag{IV-11}$$

kde n počet bodů profilu na základní délce.

Povrchová drsnost tenkých vrstev byla měřena pomocí profilometru Dektak 8 Stylus Profiler (Veeco) s vertikálním rozlišením až 1 nm. Délka skenu nepřesáhla 200 μm. Tím bylo docíleno, že výsledná hodnota drsnosti nebyla ovlivněna zakřivením povrchu tenké vrstvy. Počet skenů na každém měřeném vzorku bylo 5 z důvodu snížení počtu hrubých chyb měření. Výsledná hodnota drsnosti je pak dána jejich aritmetickým průměrem.

Kapitola V

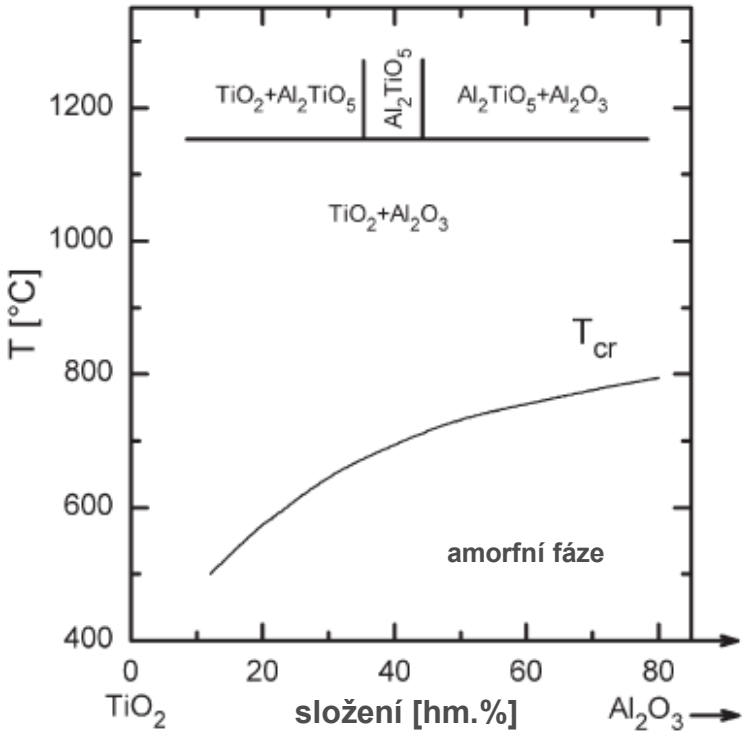
Výsledky a diskuse

Výsledky a diskuse

Tato kapitola je rozdělena do tří částí. První část je zaměřena na snížení teploty krystalizace vrstev Al-Ti-O. Druhá část vyšetřuje teplotní stabilitu vrstev Si-Zr-O během teplotního cyklování v proudícím vzduchu až do 1400°C a třetí část se detailně zabývá reaktivní magnetronovou depozicí transparentních vrstev Si-Zr-O připravené s vysokou depoziční rychlostí.

1 Vytváření krystalických vrstev Al-Ti-O a jejich vlastnosti

Vysoký bod tání krystalických vrstev Al_2O_3 a jejich dobré mechanické vlastnosti předurčují tento materiál pro širokou oblast použití. Nicméně jeho většímu rozšíření brání fakt, že se tyto vrstvy musí deponovat za vysokých teplot (>900°C). Našim cílem tedy bylo snížit teplotu vytváření krystalických Al_2O_3 přidáváním určitého množství Ti. Tato hypotéza vychází z fázového diagramu znázorněného na obr. V-1, kde je vidět, že s rostoucím množstvím Ti klesá teplota krystalizace.



Obr. V-1: Binární digram systému TiO_2-Al_2O_3 [82].

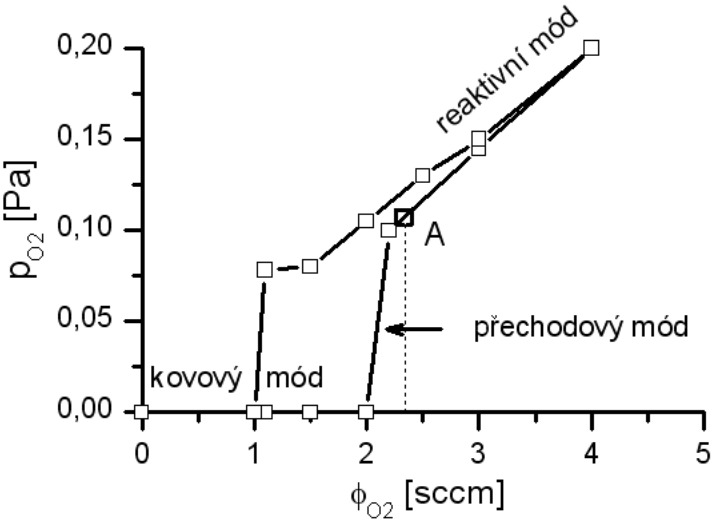
1.1 Depoziční podmínky

Vrstvy Al-Ti-O byly reaktivně naprašovány ve směsi $Ar+O_2$ v oxidovém módu (viz obr. V-2) použitím nevyváženého magnetronu opatřeného složeným terčem obsahujícím hliníkový disk připevněný titanovým kroužkem o vnitřním průměru $\varnothing_{in\ Ti}$, viz obr. IV-5b, jehož změnou lze regulovat množství Ti a Al zabudovaného do vrstev. Z obr. V-2 je vidět, že depozice probíhaly blízko přechodovému módu. To bylo z důvodu dosažení nejvyšší možné depoziční rychlosti ve stabilním oxidovém módu za daného výbojového proudu I_d.

Nevyvážený magnetron byl připojen k DC pulznímu asymetrickému bipolárnímu zdroji *IAP 1010* (viz kap. IV-1.2.2) s opakovací frekvencí f_r=50 kHz. Vrstvy Al-Ti-O byly připraveny s nízkou depoziční rychlostí a_D~4 nm/min za následujících depozičních podmínek:

průměrný výbojový proud $I_d=1,5\ A$
celkový tlak $p_T=p_{Ar}+p_{O2}=1\ Pa$
doba depozice $t_d=210\ min$
předpětí substrátů $U_s=U_{fl}$
vzdálenost terč-substrát $d_{s-t}=60\ mm$

Ostatní depoziční podmínky spolu s tloušťkou, depoziční rychlostí a vnitřním pnutí vrstev jsou shrnuty v tab. V-1.



Obr. V-2: Závislost parciálního tlaku kyslíku p_{O2} na průtoku kyslíku ϕ_{O2} ukazující pracovní bod A použitý v naprašování vrstev Al-Ti-O a hysterézní efekt v procesu reaktivního naprašovacího. Depoziční podmínky: I_d=1,5A, P_E=600 W, $U_s=U_{fl}$, p_{O2}=0,1 Pa, p_T=1 Pa, d_{s-t}=60 mm a $\varnothing_{in\ Ti}$=35 mm.

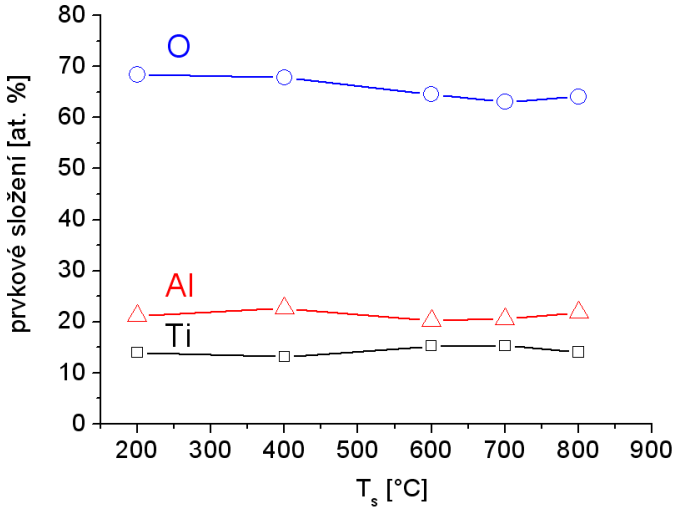
Tab. V-1: Depoziční podmínky, tloušťka, depoziční rychlost a vnitřní pnutí vrstev Al-Ti-O připravené za různých teplot substrátů T_s a s třemi různými vnitřními průměry titanového kroužku $\varnothing_{\text{in Ti}}$.

Vnitřní průměr titanového kroužku	p_{O2} [Pa]	ϕ_{O2} [sccm]	h [nm]	σ [GPa]	T_s [°C]	a_D [nm/min]
$\varnothing_{\text{in Ti}}$=35 mm	0,10	2,3	590	-4,44	200	2,81
	0,10	2,3	595	-4,19	400	2,83
	0,10	2,3	750	-2,73	600	3,57
	0,10	2,3	1050	-1,74	700	5,00
	0,10	2,3	1390	-0,55	750	6,62
	0,10	2,3	1300	-0,65	800	6,19
$\varnothing_{\text{in Ti}}$=50 mm	0,10	2,2	940	-1,67	200	4,48
	0,10	2,2	820	-1,85	400	3,90
	0,10	2,2	790	-2,27	600	3,76
	0,10	2,2	810	-0,40	700	3,86
	0,10	2,2	940	-0,66	750	4,48
	0,10	2,2	900	-0,22	800	4,29
$\varnothing_{\text{in Ti}}$=60 mm	0,15	3,0	650	-3,91	200	3,10
	0,15	3,0	620	-1,79	400	2,95
	0,15	3,0	620	-3,40	600	2,95
	0,15	3,0	530	-2,17	700	2,52
	0,15	3,0	610	-1,26	750	2,90
	0,15	3,0	670	-0,90	800	3,19

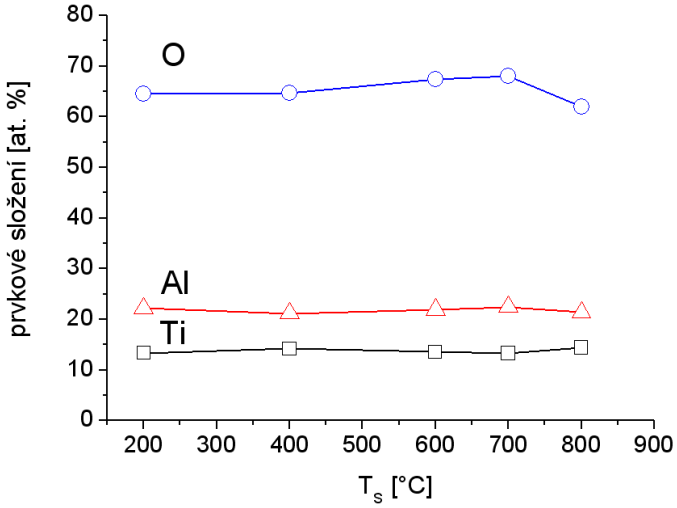
1.2 Vliv teploty substrátu na prvkové složení

Prvkové složení vrstev Al-Ti-O bylo v našich experimentech klíčovým parametrem z hlediska snížení teploty krystalizace vrstev Al_2O_3 legováním Ti a závisí na 4 základních parametrech: (i) geometrii složeného terče a rozprašovacích výtěžcích jednotlivých prvků (γ_{Al}=1, γ_{Ti}= 0,57 [83]), (ii) iontovém bombardu rostoucí vrstvy, (iii) celkovém tlaku p_T a (iv) teplotě substrátu T_s. V našem případě je substrát pouze na plovoucím potenciálem U_s=U_{fl} a celkový tlak p_T=1 Pa je relativně vysoký, proto prvkové složení vrstev není ovlivňováno bombardem iontů ani neutrálních částic. Prvkové složení vrstev Al-Ti-O by mělo být ovlivněno pouze teplotou substrátu T_s. Nicméně, obr. V-3 ukazuje, že také T_s má malý vliv na prvkové složení. Proto je poměr Al/(Al+Ti), který je důležitý pro charakterizaci vlastností vrstev Al-Ti-O, kontrolován pouze vnitřním průměrem titanového kroužku ($\varnothing_{\text{in Ti}}$), viz tab. V-2. Silný pokles obsahu Ti ve vrstvách nastává pokud $\varnothing_{\text{in Ti}}$> 50 mm. Tento fakt je dán složením terče a velikostí magnetického pole vytvářeného permanentními magnety.

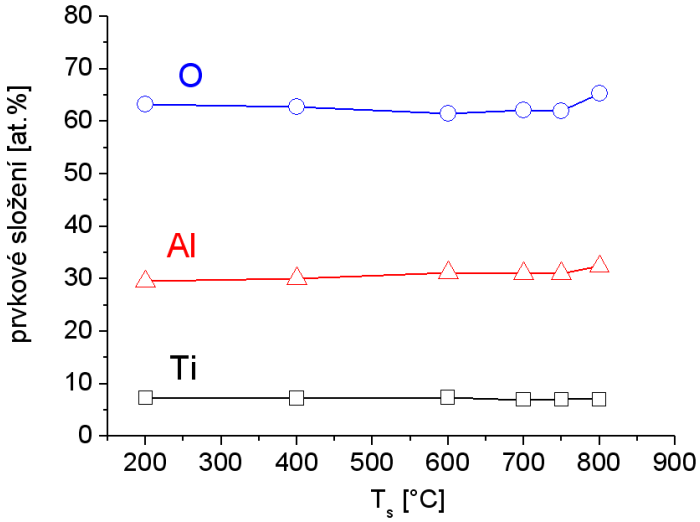
a) $\varnothing_{in\ Ti}$= 35 mm



b) $\varnothing_{in\ Ti}$= 50 mm



c) $\varnothing_{in\ Ti}$= 60 mm

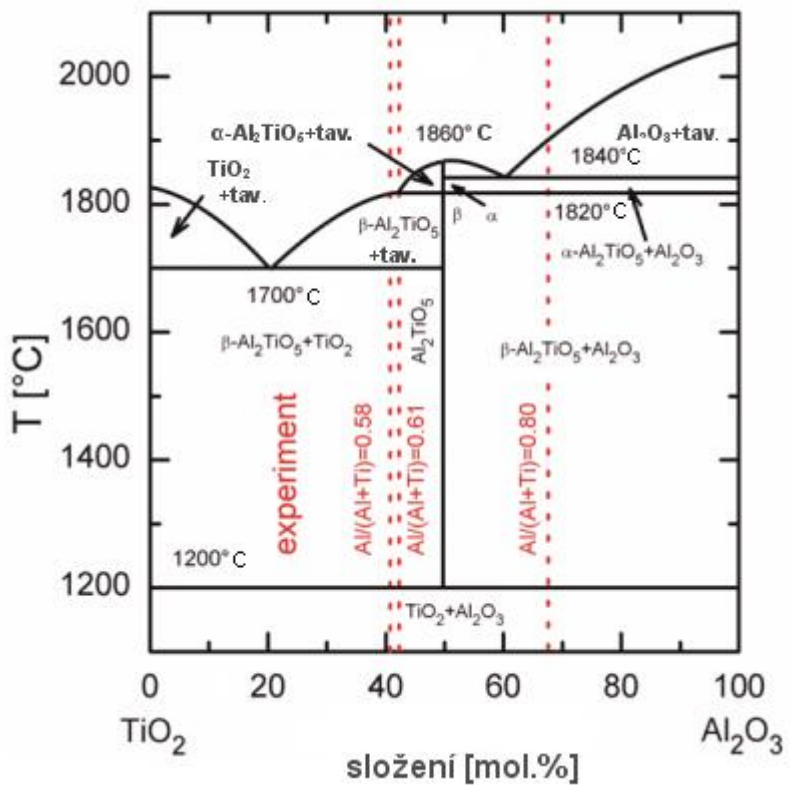


Obr. V-3: Prvkové složení vrstev Al-Ti-O jako funkce teploty substrátu T_s, naprašovaných při I_d=1,5 A, U_s=U_{fl}, p_T=1 Pa ze složeného terče s a) $\varnothing_{in\ Ti}$= 35 mm, b) $\varnothing_{in\ Ti}$= 50 mm a c) $\varnothing_{in\ Ti}$= 60 mm.

Prvkové složení vrstev bylo určeno metodou rentgenové fluorescence (viz obr. V-3). Pro nás je důležitý poměr Al/(Al+Ti), který charakterizuje poměrné zastoupení Al a Ti v systému TiO_2-Al_2O_3, viz tab. V-2. Navíc je tento poměr nezávislý na chybě měření lehkých prvků měřených metodou rentgenové fluorescence, která může dosahovat až 10 %. V souladu s rovnovážným fázovým diagramem TiO_2-Al_2O_3 (viz obr. V-4) očekáváme, že intermetalický oxid Al_2TiO_5 by se měl začít preferenčně vytvářet při vysokých teplotách *T>1200°C*. Tento předpoklad platí při vytváření intermetalického oxidu Al_2TiO_5 za rovnovážných dějů, proto v následující kapitole je vyšetřován vliv teploty substráty T_s a poměru Al/(Al+Ti), na strukturu reaktivně naprašovaných vrstev, tj za nerovnovážného procesu.

Tab. V-2: Průměrné prvkové složení, poměr Al/(Al+Ti) a obsah Al_2O_3 ve vrstvách Al-Ti-O naprašovaných ze složeného terče Al/Ti s rozdílnými vnitřními průměry $\varnothing_{in\ Ti}$.

$\varnothing_{in\ Ti}$ [mm]	**35**	**50**	**60**
Al [at. %]	20	22	31
Ti [at. %]	12	12	7
O [at. %]	68	66	62
Al/(Al+Ti)	0.58	0.61	0.80
Al_2O_3 [hm.%]	47	49	71
Al_2O_3 [mol.%]	41	43	67



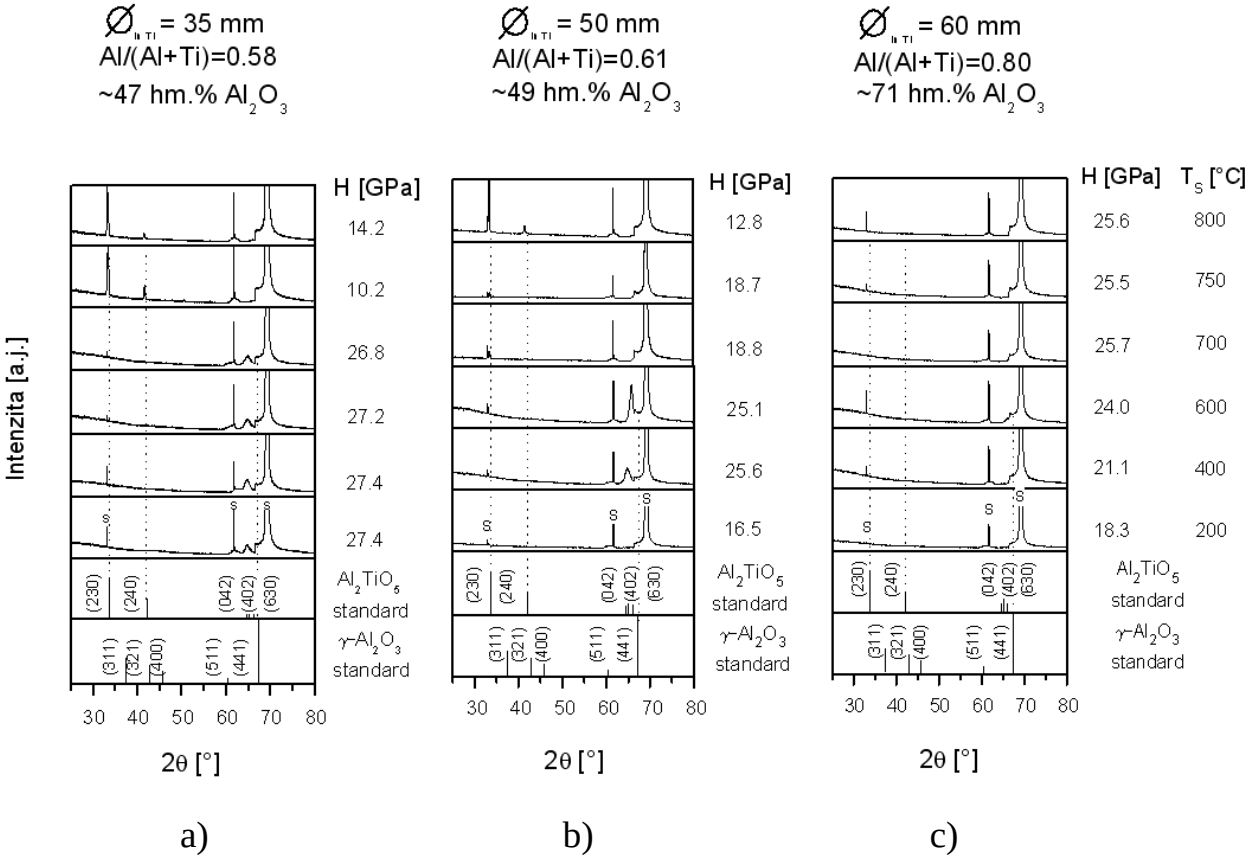
Obr. V-4: Rovnovážný fázový diagram systému TiO_2-Al_2O_3 znázorňující změny fázového složení s rostoucím množstvím Al_2O_3 a rostoucí teplotou T s vyznačenými poměry prvkového složení vrstev Al/(Al+Ti) pro jednotlivé vnitřní průměry $\varnothing_{in\ Ti}$ (viz tab. V-2). Diagram převzat a upraven z [84].

1.3 Vliv teploty substrátu a množství Ti na strukturu a tvrdost vrstev

Vývoj struktury a tvrdosti vrstev Al-Ti-O, charakterizovaný metodou rentgenové difrakce, jako funkce teploty substrátu T_s a množství Ti ve vrstvách, je zobrazen v obr. V-5. Z tohoto obrázku je vidět, že oba tyto parametry silně ovlivňují strukturu a tvrdost vrstev. Krystalinita vrstev Al-Ti-O se zlepšuje s rostoucím množstvím Ti zabudovaného do vrstev. Vrstvy Al-Ti-O připravené při nižších hodnotách T_s jsou amorfní nebo mají nanokrystalickou strukturu, odpovídající metastabilní kubické γ-Al_2O_3. Posun reflexních píků od struktury γ-Al_2O_3 ve srovnání se standardem je způsoben přítomností Ti, který deformuje ideální mřížku a způsobuje tak posun reflexních píků. Existence této struktury byla potvrzena metodou rentgenové difrakce měřené pod nízkým úhlem (1°), viz obr. V-6. Také je důležité si všimnout silné nespojitosti v okolí reflexe Si (kolem 68°) v obr. V-5, která je obecným rysem pro monokrystaly závisející na nastavení přístroje.

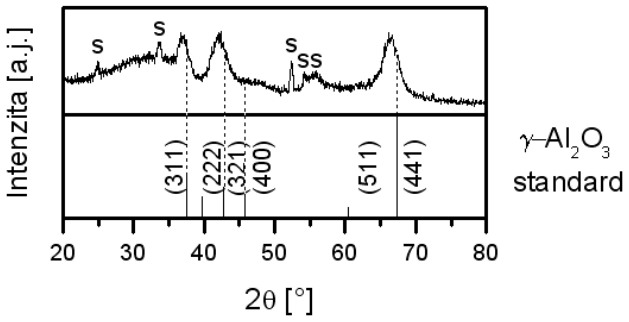
Naopak, dobře krystalické vrstvy s kosočtverečnou strukturou Al_2TiO_5 jsou deponovány při vysokých hodnotách T_s. Vrstvy se strukturou Al_2TiO_5 jsou vytvářeny při

teplotách T_s značně nižších než 1200°C, jak předpovídá rovnovážný fázový diagram (viz obr. V-4). Teplota substrátu T_s odpovídající strukturní změně roste s klesajícím množství Ti ve vrstvách.



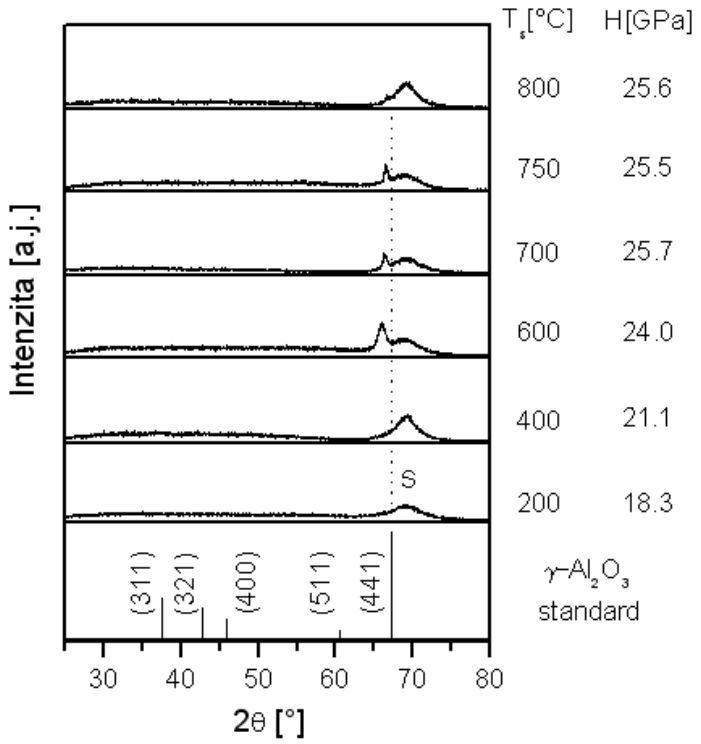
Obr. V-5: Vývoj struktury a tvrdosti *H* tenkých vrstev Al-Ti-O s rostoucí teplotou substrátů T_s a obsahem Al_2O_3.

Krystalická struktura vrstev Al-Ti-O s poměrem Al/(Al+Ti)=0,8 je znázorněna na obr. V-7. Při tomto měření metodu rentgenové difrakce byl substrát natočen o ω =2° (viz kap. IV-3.4) ve srovnání se standardní metodou z důvodu potlačení silné reflexe od monokrystalického substrátu Si(100). Nicméně, tento experiment jasně ukazuje, že pouze vrstvy deponované při T_s≥600°C jsou krystalické s kubickou fází γ-Al_2O_3. Posun reflexe od γ-Al_2O_3 k nižším hodnotám 2θ je způsoben vnitřním pnutím a přítomností Ti ve vrstvách.



Obr. V-6: Záznam rentgenové difrakce pod nízkým úhlem vrstvy Al-Ti-O s poměrem Al/(Al+Ti)=0,8 naprašovaných při $\varnothing_{in\ Ti}$=60 mm a T_s=600 °C.

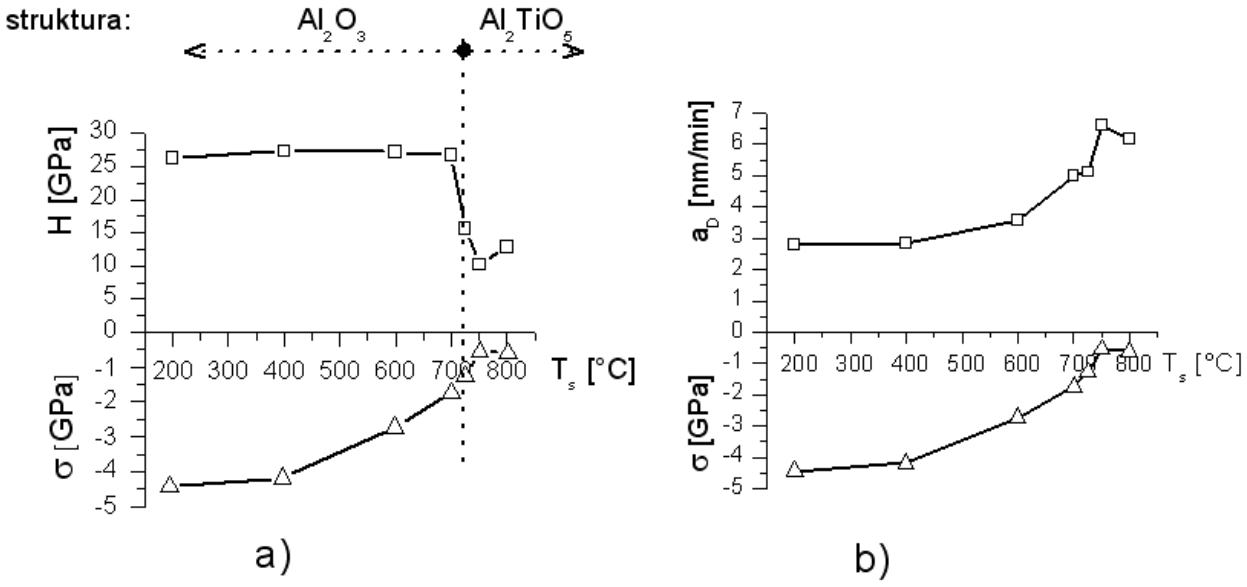
Vrstvy deponované s terčem o vnitřním průměru $\varnothing_{in\ Ti}$=60 mm při T_s<600°C jsou amorfní. Teplota substrátu T_s nezbytná k vytvoření krystalických vrstev Al-Ti-O klesá od 600°C (pro $\varnothing_{in\ Ti}$=60 mm) do 200°C (pro $\varnothing_{in\ Ti}$=35 mm) s rostoucím množstvím obsahu Ti ve vrstvách, viz obr. V-5. Tento pokles v T_s je v kvalitativním souladu s binárním fázovým diagramem TiO_2-Al_2O_3, viz obr. V-1. Nicméně, je důležité si všimnout, že hodnoty T_s odpovídající přechodu od amorfních ke krystalickým vrstvám Al-Ti-O pozorované v našich experimentech jsou nižší, než jak předpovídá binární fázový diagram (obr. V-1). Tento nesoulad je přisuzován nerovnovážným dějům rostoucích vrstev při reaktivním magnetronovém naprašování. Teplota substrátu tedy silně ovlivňuje strukturu vrstev Al-Ti-O, proto se dá očekávat, že T_s bude mít i velký vliv na mechanické vlastnosti.



Obr. V-7: Difrakční záznam Al-Ti-O tenkých vrstev s poměrem Al/(Al+Ti)=0.80 měřený na substrátu Si (100) nakloněném o ω=2° jako funkce teploty substrátu T_s. Srovnání s rentgenovým difrakčním záznamem v obr. V-5c měřeno na stejné vrstvě standardní metodou rentgenové difrakce (viz kap. IV-3.5).

Tvrdost H vrstev Al-Ti-O závisí na jejich struktuře. Proto H se silně mění s rostoucí T_s a obsahem Ti ve vrstvách. Vrstvy s nanokrystalickou strukturou γ-Al_2O_3 vykazují téměř dvakrát větší tvrdost, H=25-27 GPa, ve srovnání s vrstvami s krystalickou strukturou Al_2TiO_5, viz obr. V-5. Tvrdost H naprašovaných vrstev může být ovlivněna i pnutím σ generovaným ve vrstvách během jejich růstu. Proto byla také vyšetřována korelace mezi H a σ, viz obr. V-8. V obr. V-8 je závislost tvrdosti H, vnitřního pnutí σ a depoziční rychlosti a_D na teplotě substrátu pro vrstvy deponované pouze s vnitřním průměrem $\varnothing_{in\ Ti}$=35 mm. Nicméně podobné závislosti byly analyzovány i pro vrstvy deponované s vnitřními průměry $\varnothing_{in\ Ti}$=50 mm $\varnothing_{in\ Ti}$=60 mm. Zobrazená závislost pro $\varnothing_{in\ Ti}$=35 mm byla vybrána z důvodu přítomnosti nanokrystalické struktury γ-Al_2O_3 s vysokou hodnotou tvrdostí H=27,4 GPa již při nízké teplotě substrátu T_s=200°C. Vzájemný vztah mezi H a σ ukazuje, že H není určeno σ, neboť H se nemění s rostoucí T_s až do 700°C, zatímco σ průběžně klesá ve stejném intervalu T_s. Pokles v σ s rostoucí T_s je v důsledku tepelné relaxace σ, která dominuje s rostoucím poměrem T_s/T_m (0.41 a 0,46 pro Al_2O_3 a TiO_2, v tomto pořadí, při T_s=973 K; $T_{m\ Al2O3}$=2323 K,

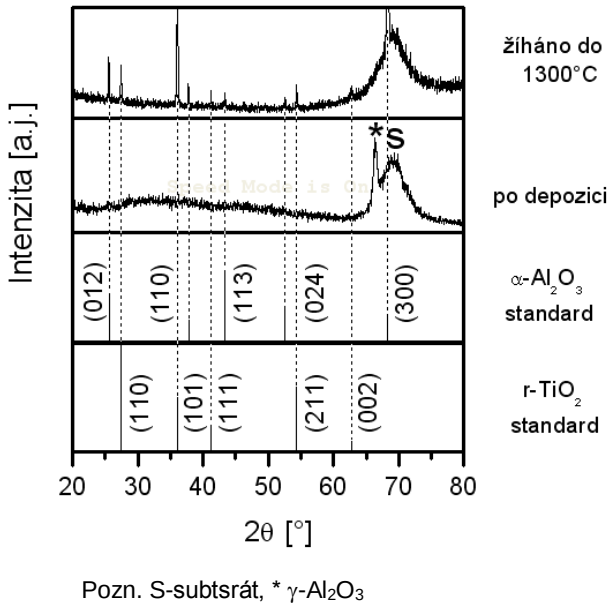
$T_{m\ TiO2}$=2113 K). Z obr. V-8a je vidět, že ~1000 nm nanokrystalická vrstva Al-Ti-O s γ-Al_2O_3 strukturou připravenou při T_s=700°C vykazuje vysokou tvrdost H~25GPa a relativně nízké vnitřní pnutí σ~ -2GPa.



Obr. V-8: Vývoj (a) tvrdosti H vs. tlakové pnutí σ(<0), a (b) depoziční rychlosti a_D vs. σ ve vrstvách Al-Ti-O s rostoucí teplotou substrátu T_s. Depoziční podmínky jsou I_d=1,5 A, U_s=U_{fl}, p_{O2}=0,1 Pa, p_T=1 Pa ze složeného terče s $\varnothing_{in\ Ti}$= 35 mm, jako funkce teploty substrátu T_s.

1.4 Oxidační odolnost a teplotní stabilita vrstev

Vrstva deponována při $\varnothing_{in\ Ti}$=*60 mm* a T_s=*700°C* byla vybrána pro vyšetřování oxidační odolnosti v termogravimetrickém zařízení TAG 2400 (viz kap. IV-3.7). Za účelem vyšetřování oxidační odolnosti nad 1300°C, byla vrstva deponována také i na více teplotně odolný substrát, sintrovaný korund (α-Al_2O_3). Tato vrstva měřena po depozici metodou rentgenové difrakce má nanokrystalickou γ-Al_2O_3 strukturu, a proto má i vysoké hodnoty tvrdosti H (25,5 GPa). Její prvkové složení určené metodou rentgenové fluoroscence je následující: **31** at.% **Al, 7** at.% **Ti** a **62** at.% **O**. Struktura vrstvy během žíhání v proudícím vzduchu do T_a=*1300°C* konvertuje na směs fází rutilu a korundu (r-TiO_2 a α-Al_2O_3), viz obr. V-9. Žíhání této vrstvy má za následek silný pokles tvrdosti H, ale téměř žádnou změnu v prvkovém složení, viz tab. V-3.



Pozn. S-subtsrát, * γ-Al_2O_3

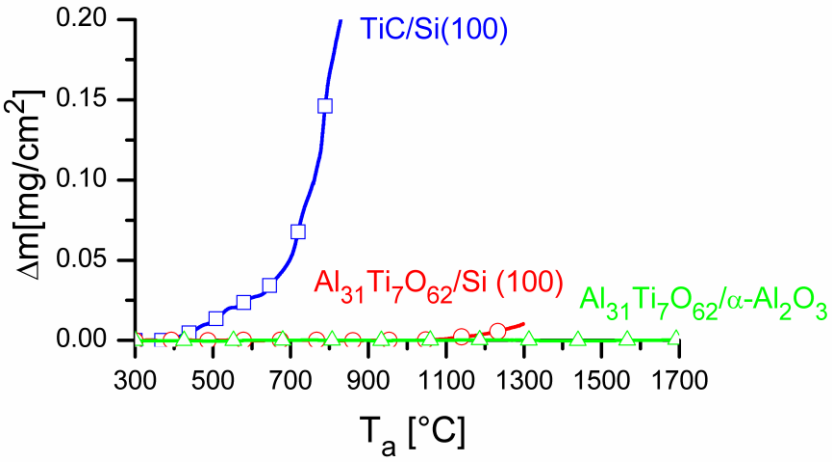
Obr. V-9: Záznam rentgenové difrakce vrstvy $Al_{31}Ti_7O_{62}$ o tloušťce 745 nm po depozici a stejné vrstvy po žíhání v proudícím vzduchu do T_a=1300 °C připravené na substrátu Si (100).

Vrstva $Al_{31}Ti_7O_{62}$ deponována na Si(100) substrát nevykazuje téměř žádný nárůst hmotnosti Δm=0 mg/cm^2 až do T_a~1050°C, viz obr. V-10. Zanedbatelná změna hmotnosti Δm~0.002 mg/cm^2 je pozorována při T_a=*1100°C* a stoupá se vzrůstající teplotou až do T_a=*1300°C*, která je teplotním limitem pro použití substrátu Si. Pro vrstvy deponované na polykrystalický korundový substrát nebyla pozorována žádná změna hmotnosti Δm až do 1700°C (viz obr. V-10), která je teplotním limitem našeho termogravimetrického systému v oxidační atmosféře (viz kap. IV-3.7). Tento výsledek naznačuje, že vrstva Al-Ti-O byla po depozici již zcela saturována kyslíkem.

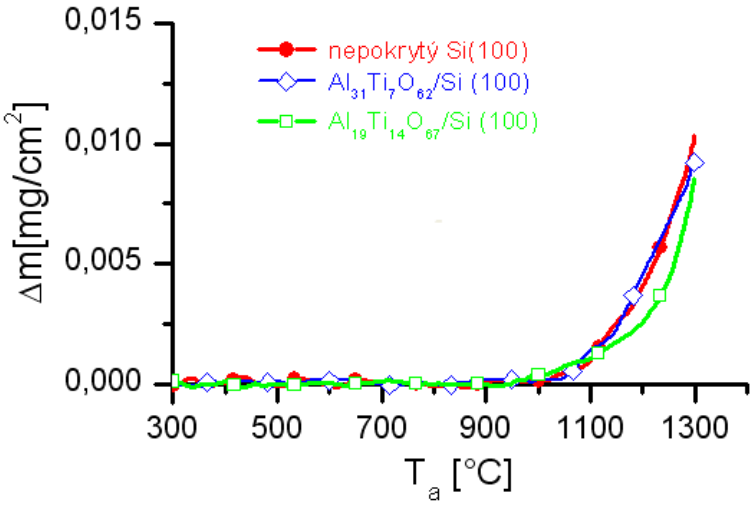
Tab. V-3: Prvkové složení a tvrdost 745 nm silné vrstvy Al-Ti-O po depozici a stejné vrstvy po tepelném žíhání v proudícím vzduchu.

Systém $Al_{31}Ti_7O_{62}$/Si(100)	Ti [at.%]	Al [at.%]	O [at.%]	H [GPa]
Po depozici (T_s=700 °C)	7	31	62	25.5
Po žíhání (T_a=1300 °C)	7	30	63	11.5

Je důležité zdůraznit, že zoxidovaná zadní část substrátu byla vždy odečtena. Proto nárůst hmotnosti Δm vrstvy $Al_{31}Ti_7O_{62}$ deponované na Si(100) substrát při T_a>1050°C, který je podobný jako nepokrytý Si(100) substrát (srovnání v obr. V-10) naznačuje, že vnější atmosféra volně proniká skrz vrstvu $Al_{31}Ti_7O_{62}$ do Si (100) povrchu a oxiduje jí. Tento fakt je také podporován nulovou změnou hmotnosti vrstvy deponované na korundový substrát s vysokou oxidační odolností až do T_a=1700°C. Pronikání kyslíku skrz vrstvu Al-Ti-O může být spojováno se strukturním přechodem od kubické fáze γ-Al_2O_3 na směs *r*-TiO_2 a α-Al_2O_3 fáze. Tento fázový přechod přispívá k vytváření volných míst podél hranic zrn a tak je umožněno vnější atmosféře (kyslíku) pronikat podél jejich povrchu k substrátu. Stejné oxidační chování bylo také nalezeno pro vrstvu $Al_{19}Ti_{14}O_{67}$ deponovanou při T_s=*200°C* a $\varnothing_{in\ Ti}$=*35 mm*, viz obr. V-11.



Obr. V-10: Změna hmotnosti Δm 745 nm silných vrstev $Al_{31}Ti_7O_{62}$ na Si (100) a Al_2O_3 substrátech po žíhání v proudícím vzduchu jako funkce žíhací teploty T_s. Čas ohřevu až do 1700 °C t_{oh}=170 min, čas chlazení k PT t_{ch}=57 min, čas žíhání při T_a≥1000°C t_a=70 min. Pro srovnání Δm je přidána TiC vrstva na Si (100) substrátu po tepelném žíhání [86].

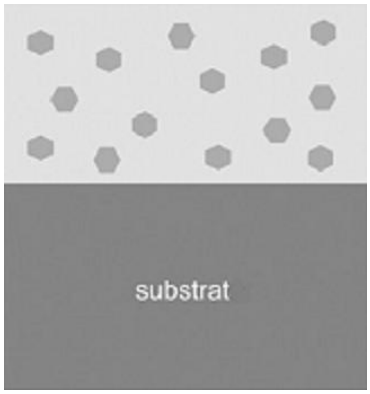


Obr. V-11: Srovnání $\Delta m=f(T_a)$ pro nanokrystalické vrstvy $Al_{31}Ti_7O_{62}$ a $Al_{19}Ti_{14}O_{67}$ s γ-Al_2O_3 strukturou na substrátu Si (100) s nepokrytým substrátem Si (100).

Tento experiment naznačuje, že ochranná schopnost nanokrystalické vrstvy Al-Ti-O s γ-Al_2O_3 strukturou je limitována přechodem γ-Al_2O_3 fáze na směs fází r-TiO_2 a α-Al_2O_3. Nicméně další studie je nezbytná k úplnému porozumění efektu struktury deponovaných vrstev Al-Ti-O na jejich schopnost ochránit substrát.

2 Ochranné vrstvy Si-Zr-O odolné proti teplotnímu cyklování ve vzduchu až do 1400°C

Ochrana substrátů proti oxidaci patří mezi nejdůležitější vlastnosti vrstev určené pro vysokoteplotní aplikace. Současně však tyto vrstvy musí mít i vysokou teplotní stabilitu jejich mechanických vlastností. Vrstvy Al-Ti-O z předchozí kapitoly byly limitovány přechodem fáze γ-Al_2O_3 na směs fází *r*-TiO_2 a α-Al_2O_3 a podél těchto zrn pak pronikala vnější atmosféra k substrátu a oxidoval ho. Našim cílem proto bylo ukázat, že vrstva s nanokrystalickou strukturou umístněnou v amorfní matrici (viz obr. V-12) může ochránit substrát proti vysokoteplotní oxidaci, pokud je její složení správně vybráno. Pro tyto experimenty byl vybrán systém Si-Zr-O z důvodu chemické stability a nízké ceně Si a také snadné krystalizaci amorfní ZrO_2 kolem 500°C. Důležité jsou také vysoké teploty tání jednotlivých oxidů ZrO_2 a SiO_2 (viz kap. II-5.1 a kap. II-5.4). Systém Si-Zr-O byl sice již studován mnoha laboratořemi [87-94], ale zatím nebyla vyšetřována jejich teplotní stabilita mechanických vlastností.



Obr. V-12: Schématické znázornění vrstvy s nanokrystalickými zrny umístěnými v amorfní matrici [95].

Vrstvy Si-Zr-O vyšetřované v kapitole V-2 a V-3 byly reaktivně naprašovány ve směsi $Ar+O_2$ použitím duálního magnetronu v uzavřené konfiguraci magnetického pole (viz obr. IV-1b). Terče jsou složené ze zirkonového kroužku o vnitřním průměru 20 mm a křemíkového disku (∅=28 mm, 4 mm silný), viz obr. IV-5a. Byl použit AC pulzní zdroj *DORA MSS-10* s maximálním výkonem 10 kW (viz kap. IV-1.2.1).

2.1 Vliv průtoku kyslíku na depoziční rychlost a parciální tlak kyslíku

Pro výběr vrstvy, u které má být vyšetřována teplotní stabilita mechanických vlastností, byla z tohoto důvodu připravena série vrstev v závislosti na průtoku kyslíku ϕ_{O2}. Depoziční podmínky této série jsou uvedeny v tab. V-4. Vrstvy deponované v přechodovém módu bylo možné připravit bez zpětnovazebné regulace, protože výbojový proud byl relativně nízký (I_d=1 A) a doba otravování terče byla delší než doba depozice. Proto závislost depoziční rychlosti a_D na průtoku kyslíku ϕ_{O2} v obr. V-13 nenabývá tvaru „S-křivky“, která je typická pro reaktivní naprašování s regulací (viz kap. II-3.2). Rozdíl celkového tlaku p_T na konci depozice a na začátku depozice nepřesáhl 4%.

Tab. V-4: Depoziční podmínky vrstev Si-Zr-O deponovaných při I_d=1 A, U_s=U_{fl}, T_s=500°C, $d_{s\text{-}t}$=80 mm, p_T=p_{Ar}+p_{O2}=1 Pa.

Vrstva č.	ϕ_{O2} [sccm]	p_{O2} [Pa]	h [nm]	t_D [min]	a_D [nm/min]
1	0,0	0,00	2800	28	110
2	3,0	0,04	3700	35	106
3	4,0	0,10	3500	35	100
4	5,9	0,20	3300	42	78
5	7,2	0,30	2100	35	60
6	7,9	0,40	2200	110	20
7	12,2	0,50	2200	110	20

V kovovém módu se depoziční rychlost téměř nemění a parciální tlak kyslíku je velmi nízký, proto kovovým módem byl určen hodnotou parciálního tlaku kyslíku p_{O2}<0,10 Pa, i přestože při p_{O2}=0,04 Pa dochází k významné změně prvkového složení. Nicméně, depoziční rychlost vrstvy připravené při p_{O2}=0,04 Pa je téměř shodná s depoziční rychlostí vrstvy připravené při p_{O2}=0 Pa (viz tab. V-4).

V oxidovém módu se depoziční rychlost také téměř nemění a parciální tlak kyslíku je lineárně závislý na průtoku kyslíku, proto oxidový mód byl vymezen hodnotou parciálního tlaku kyslíku $p_{O2}\geq$0,40 Pa

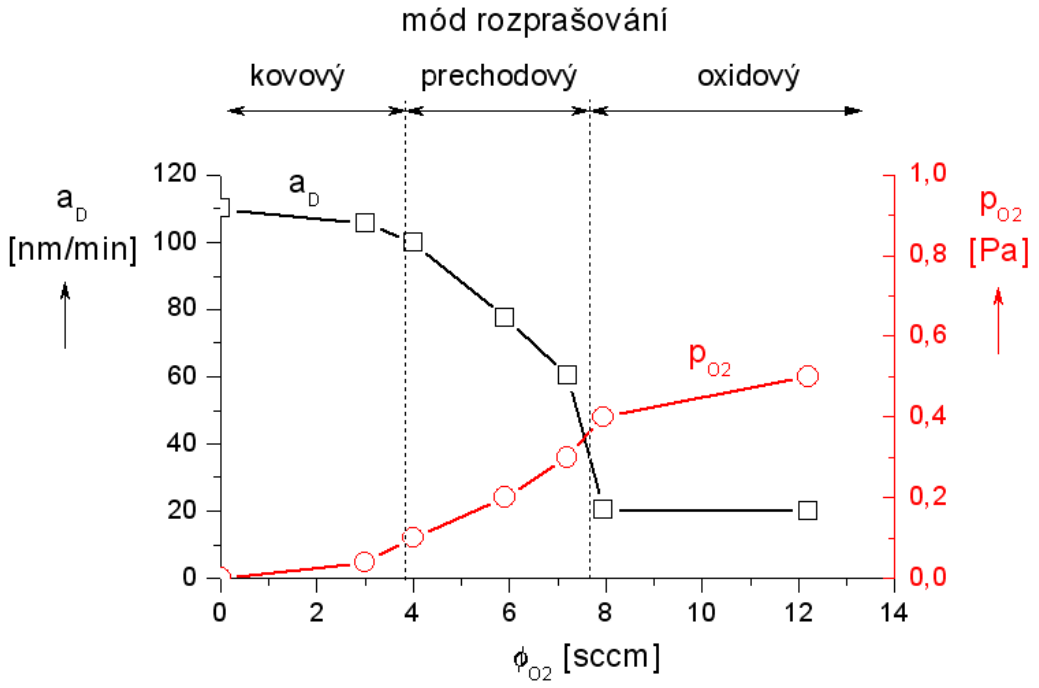
Z obr. V-13 jsou patrné jednotlivé módy reaktivního naprašování za daných depozičních podmínek (viz tab. V-4 a kap. V-2):

(i) kovový (p_{O2}<0,10 Pa)

(ii) přechodový (0,10 Pa ≤p_{O2}<0,40 Pa)

(iii) oxidový (0,40 Pa≤p_{O2})

Z tohoto obrázku je vidět, že depoziční rychlost a_D klesá s rostoucím průtokem kyslíku ϕ_{O2}. Nejvyšší depoziční rychlosti v přechodovém módu a_D=100 nm/min bylo dosaženo pro vrstvu deponovanou při p_{O2}=0,10 Pa. Tento mód je pro nás velmi zajímavý z důvodu vysoké depoziční rychlosti a vysokého obsahu kyslíku (téměř stechiometrické množství) ve vrstvách. Velikost depoziční rychlosti při reaktivním naprašováním je silně ovlivněna stavem „otrávení“ terče. Tento stav „otrávení“ terče také odpovídá určitému prvkovému složení vrstev, které je vyšetřováno v následující kapitole.



Obr. V-13: Závislost depoziční rychlosti a_D a parciálního tlaku kyslíku p_{O2} na průtoku kyslíku ϕ_{O2}.

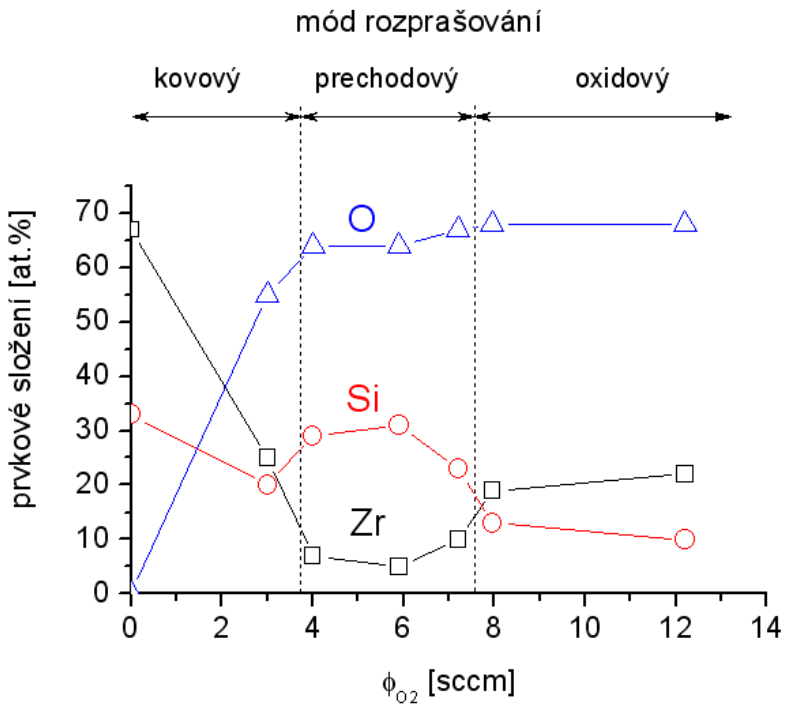
2.2 Vliv průtoku kyslíku na prvkové složení vrstev

Prvkové složení vrstev při reaktivním naprašování je velmi závislé na průtoku kyslíku ϕ_{O2}. Závislost prvkového složení vrstev na průtoku kyslíku je patrná z obr. V-14. Z tohoto obrázku je vidět, že vrstvy deponované v kovovém módu obsahují větší množství zirkonia než křemíku. V tomto módu poměr Zr/Si klesá se zvyšujícím se průtokem kyslíku ϕ_{O2}. To je dáno přednostním vázáním kyslíku („otravováním“) na kroužku Zr.

V přechodovém módu je tomu zcela obráceně, ve vrstvách dominuje křemík nad zirkonem a poměr jejich prvkového složení je Si/Zr~6. To je způsobeno nedostatečným množstvím kyslíku v systému, a proto se nejdříve „otráví“ část Zr kroužku a po jejím otrávení se začne kyslíkem pokrývat část křemíkového disku. To má za následek postupný pokles koeficientu rozprašování jednotlivých materiálů terče (Zr a Si), který je závislý na průtoku kyslíku. Tento trend závislosti prvkového složení na průtoku kyslíku je podpořen i formovací entalpií pro jednotlivé oxidy [96], $H_{f\ ZrO2}$ = *-1100* kJ/mol *~11,4* eV/molekula a $H_{f\ SiO2}$ = *-910* kJ/mol ~9,4eV/molekula.

V oxidovém módu je prvkové složení vrstev téměř konstantní, protože v systému je již přítomno dostatečné množství kyslíku a terče jsou již zcela otráveny. Stejně jako v kovovém módu zde dominuje zirkonium nad křemíkem a poměr jejich prvkového složení je Zr/Si~1,5-2,0. Poměry Zr/Si v jednotlivých módech reaktivního naprašování jsou tedy ovlivněny nejen vnitřním průměrem zirkonového kroužku $\varnothing_{in\ Zr}$, geometrií a velikostí magnetického pole, ale také i velikostí průtoku kyslíku.

Pro náš systém je v obr V-14 vidět velmi silná závislost prvkového složení na průtoku kyslíku, proto lze očekávat i silnou závislost struktury na průtoku kyslíku.

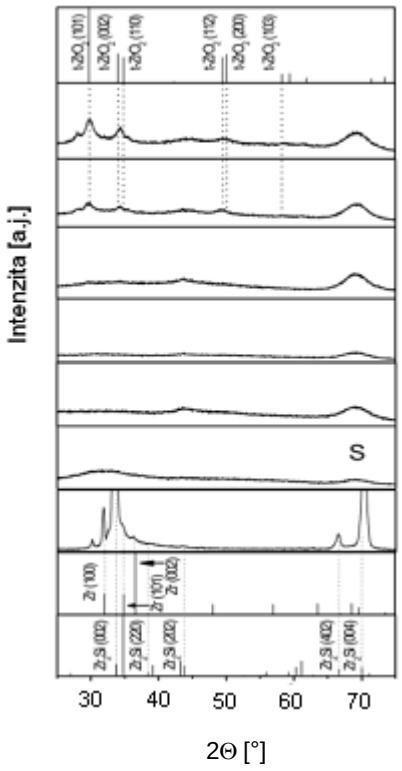


Obr. V-14: Závislost prvkového složení na průtoku kyslíku ϕ_{O2}.

2.3 Vliv průtoku kyslíku na strukturu a mechanické vlastnosti vrstev

Jak je z obr. V-15. vidět, struktura vrstev je také silně závislá na průtok kyslíku ϕ_{O2}. To je dáno jednak závislostí prvkového složení na průtoku kyslíku, ale také poklesem energie dopadajících iontů s klesající depoziční rychlostí, která je dána poklesem koeficientu rozprašování jednotlivých částí terče s rostoucím průtokem kyslíku.

V kovovém módu (p_{O2}<0,10 Pa) pro ϕ_{O2}=0 sccm je struktura vrstvy tvořena fázemi hexagonálního Zr a Zr_2Si, s mírným nárůstem průtoku kyslíku je struktura vrstvy již amorfní. V přechodovém módu (0,10 Pa ≤p_{O2}<0,40 Pa) jsou připravené vrstvy také amorfní. V oxidovém módu (p_{O2}≥ 0,40 Pa) je struktura vrstev tvořena tetragonální ZrO_2 a amorfní SiO_2 (*t*-ZrO_2 a *a*-SiO_2). To je způsobeno otrávením křemíkového disku a následným poklesem koeficientu rozprašování Si disku. To má za následek nárůst prvkového složení Zr a pokles prvkového složení Si ve vrstvách. Současně se snížila depoziční rychlost a_D, a proto mají atomy vytvářející vrstvu dostatek času se vytvořit nanokompozitní strukturu.



ϕ_{O2} [sccm]	p_{O2} [Pa]	E^* [GPa]	H [GPa]	H^3/E^{*2} [GPa]
12,2	0,50	129,8	10,2	0,063
7,9	0,40	130,8	9,9	0,056
7,2	0,30	98,3	8,2	0,057
5,9	0,20	76,6	8,3	0,097
4,0	0,10	80,8	8,0	0,078
3,0	0,04	135,4	10,9	0,070
0	0	143,1	12,0	0,084

Obr. V-15: Vývoj struktury a mechanických vlastností vrstev Si-Zr-O určené metodou rentgenové difrakce v závislosti na průtoku kyslíku ϕ_{O2}.

Z obr. V-15 je také vidět vývoj mechanických vlastností v závislosti na průtoku kyslíku ϕ_{O2}. Nejvyšších hodnot tvrdosti H=12 GPa a efektivního Youngova modulu pružnosti E^*=143,1 GPa je dosaženo pro vrstvu deponovanou v kovovém módu při ϕ_{O2}=0 sccm. To je dáno strukturou vrstvy, která je tvořena směsí fází Zr_2Si a Zr. V přechodovém módu je struktura vrstev amorfní a hodnoty tvrdosti jsou téměř konstantní H~8 GPa, zatímco hodnoty efektivního Youngova modulu pružnosti E^* rostou s klesajícím (rostoucím) obsahem Si (Zr) ve vrstvách. V oxidovém módu jsou hodnoty H a E^* téměř konstantní a dosahují vyšších hodnot ve srovnání s hodnotami H a E^* v přechodovém módu.

2.4 Výběr vrstvy pro žíhací procesy s teplotním cyklováním

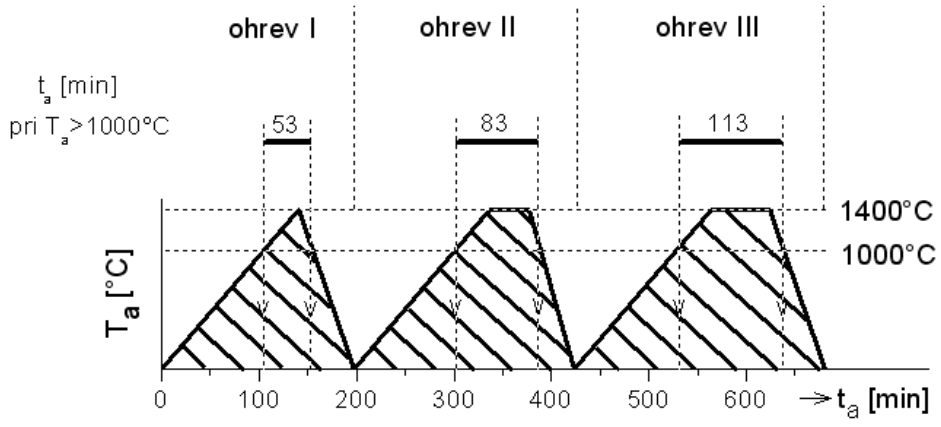
Na základě výsledků z těchto experimentů byla pro žíhací procesy s teplotním cyklováním (viz obr. V-16) vybrána vrstva, která byla připravena v přechodovém módu blízko kovovému módu při parciálním tlaku kyslíku p_{O2}=0,10 Pa z důvodu vysokého poměru Si/Zr, vysokého obsahu kyslíku ve vrstvách a vysoké depoziční rychlosti (a_D=100 nm/min).

Struktura této vrstvy je rentgenově amorfní a její prvkové složení je **31 at.% Si, 5 at.% Zr a 64 at.% O.** U této vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ lze očekávat po žíhání v proudícím vzduchu vytvoření nanokrystalické struktury, která bude tvořena nanozrny ZrO_2 (vrstvy obsahují malé množství (5 at.%) zirkonu) v amorfní matrici SiO_{2-x}.

Vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ byly deponovány na Si (100) (30x5x0.381 mm^3 a 10x10x0.381 mm^3) a safírové (10x10x0.5 mm^3) substráty (viz kap. IV-2) a měly tloušťku 7 μm. Vrstvy byly připraveny vysokou depoziční rychlostí nutnou pro efektivnost a ekonomičnost procesu přípravy vrstev.

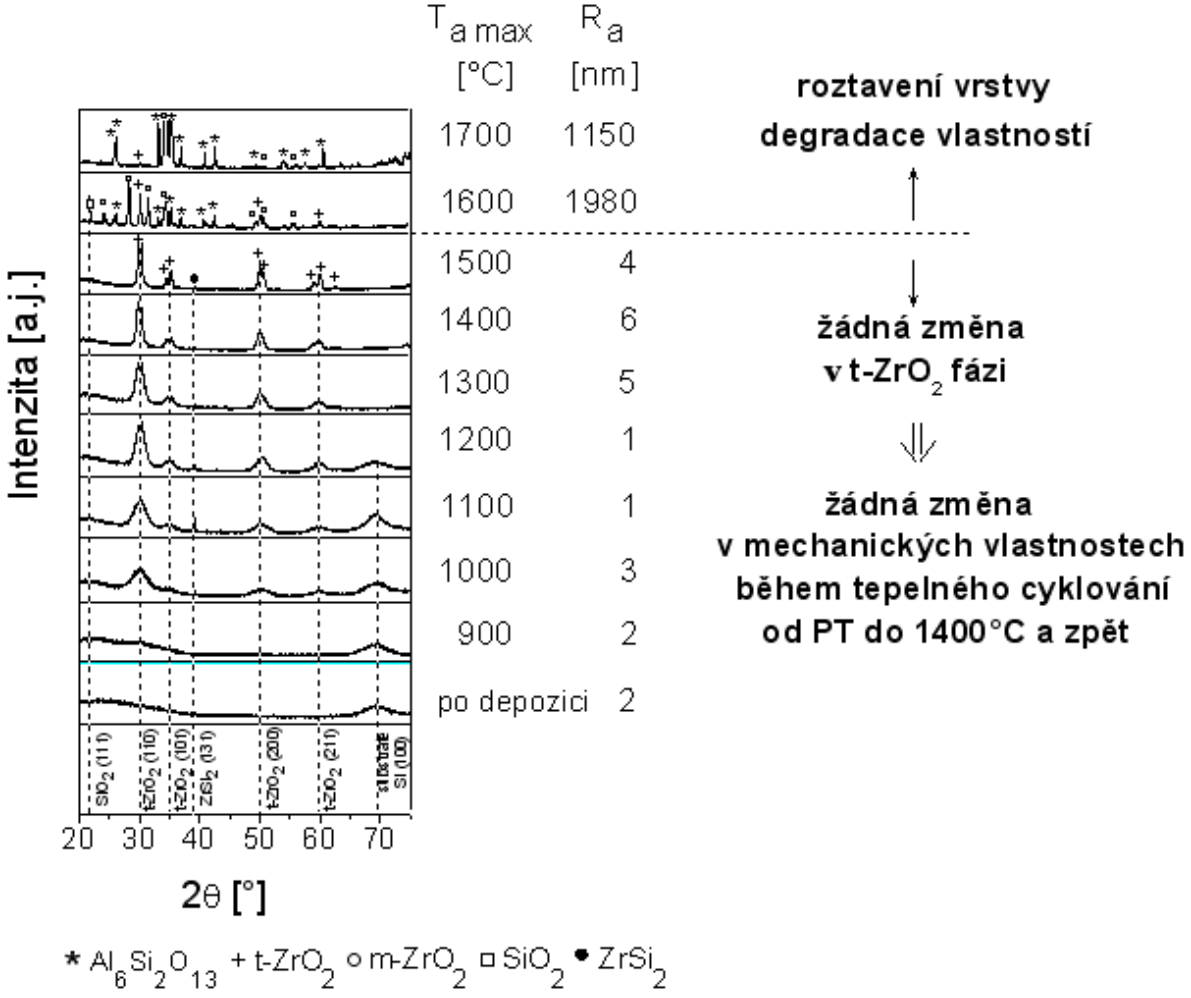
2.5 Krystalizace vrstev indukovaná tepelným žíháním

Pro výběr vhodné žíhací teploty T_a pro teplotní cyklování vrstev je nezbytné znát vývoj jejich struktury s rostoucí teplotou. Proto byly připravené vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ nejprve ohřáty k teplotě $T_{a\ max}$ v rozsahu od 900°C až do 1700°C s rychlostí ohřevu 10°C/min a s následným zchlazením rychlostí 30°C/min. Žíhání vrstev probíhalo v termogravimetrickém zařízení *SETARAM TAG 2400* (viz kap. IV-.žíh). Vrstvy deponované na Si(100) substrát byly ohřáty do $T_{a\ max}$=1300°C z důvodu použití křemíkového substrátu. Vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ naprášené na monokrystalický safírový substrát byly ohřáty s maximálními teplotami mezi 1300°C a 1700°C.



Obr. V-16: Vývoj žíhací teploty T_a na době žíhání t_a použitý v teplotním cyklování systému vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$/substrát.

Obr. V-17 znázorňuje vývoj struktury vrstev, charakterizované metodou rentgenové difrakce, měřené při pokojové teplotě (PT) po žíhání s rostoucí teplotou $T_{a\ max}$. Nanokrystalizace z amorfní fáze začíná nad 900°C, kdy vzniká tetragonální fáze oxidu zirkoničitého (nc *t*-ZrO_2) s preferenční orientací rovin (110). Malá *t*-ZrO_2 zrna jsou detekována při $T_{a\ max}$ =1000°C. Intenzity těchto reflexí rostou s nárůstem žíhací teploty $T_{a\ max}$. Nízká drsnost žíhaných vrstev může naznačovat, že zrna jsou zabudována v amorfní matrici SiO_{2-x}. Po nanokrystalizaci vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ za vytvoření fáze *t*-ZrO_2 je struktura teplotně stabilní (nedochází ke konverzi struktury do *m*-ZrO_2, viz kap. II-5.4) v širokém rozsahu teplot $T_{a\ max}$ od PT až do 1500°C. Nárůst intenzity a pokles šířky rentgenových reflexí od *t*-ZrO_2 zrn s nárůstem žíhací teploty $T_{a\ max}$ naznačuje jejich růst. Růst intensit rentgenových reflexí od *t*-ZrO_2 je zastaven při ~1500°C kvůli interakci mezi fází SiO_2 z vrstvy a safírovým substrátem (monokrystal Al_2O_3), která má za následek degradaci vrstvy nad teplotou $T_a \geq$ 1500°C, viz R_a v obr. V-17 .



Obr. V-17: Vývoj struktury a drsnosti R_a vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ s rostoucí maximální žíhací teplotou $T_{a\ max}$. Vrstvy měřené do $T_{a\ max}$=1200°C jsou na deponovány na Si (100) a pro $T_{a\ max}$>1200°C jsou deponované na safírovém substrátu.

Získané výsledky naznačují, že žádné dramatické změny v mechanických vlastnostech vrstev by se neměly odehrávat až do 1500°C, protože ve vrstvě, po vytvoření nanokrystalické fáze *t*-ZrO_2, se nevyskytuje téměř žádná změna v její struktuře. Správnost této hypotézy byla potvrzena měřením mechanických vlastností po teplotních cyklech (viz obr. V-19) této vrstvy. Nicméně u žíhaných vrstev s teplotními cykly je důležité, aby maximální žíhací teplota $T_{a\ max}$ byla nižší než teplota T_{sc} odpovídající strukturní konverzi (příp. degradaci) vrstvy. V našem případě je T_{sc}>1500°C, která odpovídá degradaci vrstvy. Proto maximální žíhací teplota během teplotního cyklování byla zvolena $T_{a\ max}$=1400°C. Teplotní stabilita vrstev je ovlivněna nejen hodnotou maximální žíhací teploty, ale také velice záleží na době žíhání t_a při této maximální žíhací teplotě.

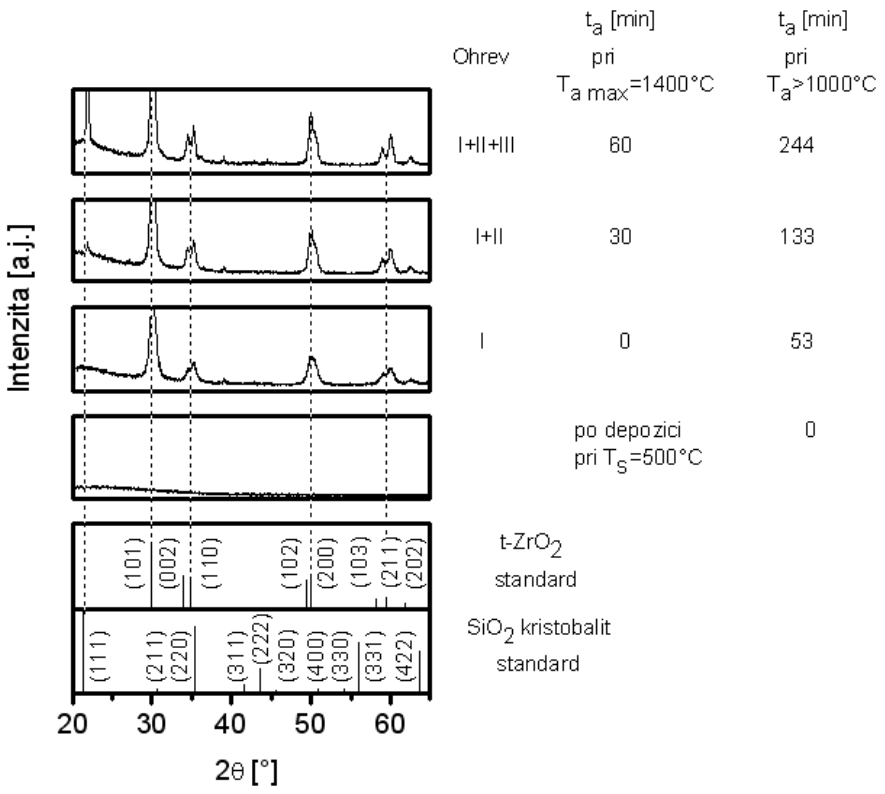
2.6 Vliv doby žíhání t_a na strukturu vrstvy

Doba žíhání t_a může také ovlivnit strukturu vrstev. Proto vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ byly žíhány s 1 cyklem (“ohřev I“), 2 cykly (“ohřev I“+“ohřev II“) a 3 cykly (“ohřev I“+“ohřev II“ + ohřev III“) jako funkce doby žíhání t_a při:

(i) $T_{a\ max}$=1400°C (izotermální žíhání)

(ii) T_a>1000°C (nárůst T_a od 1000°C do 1400°C + izotermální žíhání při 1400°C+ pokles T_a do 1000°C, jak je definováno v obr. V-16).

Teplotní cykly jsou definovány v obr. V-16. Struktura žíhaných vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$ byla měřena metodou rentgenové difrakce po ochlazení na pokojovou teplotu a je znázorněna na obr. V-18.



Obr. V-18: Vývoj struktury vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ na safírovém substrátu s rostoucím žíhacím časem t_a při (i) maximální teplotě $T_{a\ max}$=1400 °C (izotermální žíhání) a (ii) T_a>1000°C (růst T_a od 1000°C do 1400°C+izotermální žíhání při 1400°C+ pokles T_a od 1400°C k 1000°C).

Experimentální data zobrazena na obr. V-18. ukazují, že žíhání během teplotního cyklování až k maximální teplotě $T_{a\ max}$=1400°C má za následek rychlou krystalizaci vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$, kdy zpočátku krystalizuje jen *t*-ZrO_2. Po delším vystavení vrstvy teplotě T_a>1000°C, v našem případě při t_a≥136 min, se začínají vytvářet krystalická zrna SiO_2 (111) a jejich množství ve vrstvě roste s rostoucím t_a,, jak naznačuje narůstající intenzita reflexe SiO_2 (111) žíhané vrstvy t_a=249 min nad 1000°C.

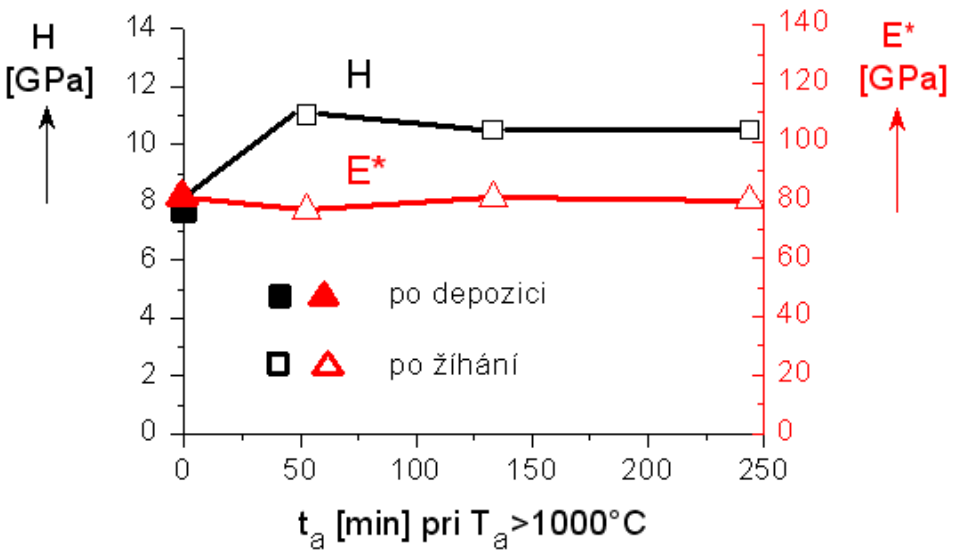
2.7 Mechanické vlastnosti vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$

Tvrdost *H* a efektivní Youngův modul pružnosti $E^*=E/(1-\nu^2)$ vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$ deponovaných na safírový substrát po žíhání až do teploty $T_{a\ max}$=1400°C jako funkce doby žíhání t_a při T_a>1000°C je znázorněna na obr. V-19; zde *E* je Youngův modul a ν je Poissonovo číslo. Doba žíhání t_a nad 1000°C narůstá s použitím 1 cyklu ("ohřev I" t_a=53

min), 2 cyklů ("ohřev I"+"ohřev II" t_a=136 min) a 3 cyklů ("ohřev I+"ohřev II" +"ohřev III" t_a=249 min). Žíhané vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ vykazují vyšší tvrdost (H~10-11GPa) ve srovnáním s amorfní vrstvou $Si_{31}Zr_5O_{64}$ po depozici (H~8 GPa). To je kvůli teplotně indukované konverzi amorfní struktury do krystalické (viz kap. V-2.5).

Hlavní výsledek tohoto experimentu je fakt, že hodnoty H a E^* žíhaných vrstev při $T_{a\ max}$=1400°C se významně nemění s rostoucím žíhacím časem t_a při této teplotě, jakmile se vytvoří nanokrystalická struktura během žíhání nad 900 °C. To je možné, protože $T_{a\ max}$=1400°C je dostatečně vzdálená od teploty , při které dochází k vyájemné reakci mezi vrstvou a substrátem. V našem případě teplota T_{sc} je ~ 1500°C. Blízkost T_a od T_{sc} je velmi důležitá pro teplotní stabilitu mechanických vlastností vrstev, protože teplotní stabilita mechanických vlastností vrstev klesá s blížící se teplotou T_a k T_{sc}. Toto chování teplotní stability bylo již demonstrováno pro vrstvy Al-Si-N [97] a má velký praktický význam.

Měřené hodnoty H, E^* a odolnost proti plastické deformaci charakterizované poměrem H^3/E^{*2} jsou shrnuty v tab. V-5. Hodnoty poměru H^3/E^{*2} žíhaných (s teplotním cyklem „ohřev I") krystalických $Si_{31}Zr_5O_{64}$ vrstev jsou více než dvakrát větší ve srovnání s amorfní vrstvou $Si_{31}Zr_5O_{64}$ po depozici. Vyšší hodnoty poměru H^3/E^{*2} naznačují, že konverze amorfní struktury do nanokrystalické během ohřevu nad teplotu 900 °C zlepšuje houževnatost této vrstvy [98].



Obr. V-19: Tvrdost H a efektivní Youngův modul E^* vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ na safírovém substrátu po tepelném žíhání od PT do $T_{a\ max}$=1400°C a zpět k PT v proudícím vzduchu jako funkce doby žíhání t_a při T_a>1000°C.

Žádné významné změny v tvrdosti a efektivním Youngově modulu pružnosti této vrstvy nebyly pozorovány během žíhání při T_a>1000°C a době žíhání t_a až 4 h nad touto teplotou, jakmile je vytvořena nanokrystalická struktura *t*-ZrO_2 během počátečního ohřevu nad 900°C.

Tab. V-5: Srovnání mechanických vlastností nadeponovaných (T_s=500°C) a tepelně žíhaných 7μm silných vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$ naprašovaných na Si (100) a safírové substráty.

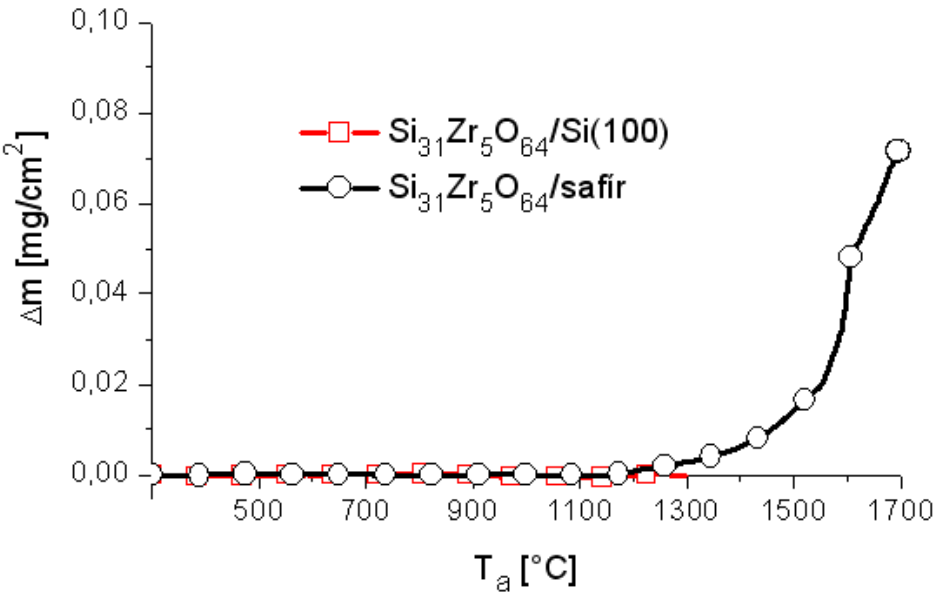
$T_{a\ max}$ [°C]	Substrát	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H^3/E^{*2} [GPa]
Po depozici	Si(100)	7,8	80	57	0,075
Po depozici	safír	8,1	81	58	0,081
900	Si(100)	8,7	78	62	0,109
1000	Si(100)	9,8	77	68	0,160
1100	Si(100)	10,2	79	70	0,172
1200	Si(100)	10,2	77	71	0,178
1300	Si(100)	10,1	78	70	0,172
1400	safír	11,0	77	77	0,227

Vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ obsahuje podstechiometrické množství kyslíku, proto je důležité znát oxidační odolnost systému vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$/substrát, případně zda oxidační odolnost tohoto systému není ovlivněna konverzí amorfní struktury do struktury nc *t*-ZrO_2/a-SiO_{2-x}.

2.8 Oxidační odolnost systému $Si_{31}Zr_5O_{64}$ vrstva/substrát

Oxidační odolnost $Si_{31}Zr_5O_{64}$ vrstvy/substrát byla testována pro dva systémy: (1) vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$/Si(100) substrát a (2) vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$/ safírový substrát. Oba substráty byly pokryty pouze z jedné strany a oxidace nepokryté zadní části substrátu byla odečtena. Oxidační odolnost je reprezentována změnou hmotnosti Δm vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$/substrát po tepelném žíhání k maximální žíhací teplotě $T_{a\ max}$. Systém (1) byl žíhaný k $T_{a\ max}$=1300°C a systém (2) k $T_{a\ max}$=1700°C. Výsledky měření oxidační odolnosti těchto dvou systémů v proudícím vzduchu jsou zobrazeny v obr. V-20.

Z obr. V-20 je vidět, že $Si_{31}Zr_5O_{64}$ vrstva/Si (100) substrát nevykazuje žádný nárůst v hmotnosti (Δm=0 mg/cm^2), tj. ani vrstva ani strana substrátu Si(100) chráněná vrstvou nejsou oxidovány v proudícím vzduchu až do T_a~1300°C. Vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ tedy sama neoxiduje a dostatečně chrání Si(100) substrát proti oxidaci. Vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$/safírový substrát nevykazuje žádný nárůst hmotnosti (Δm=0 mg/cm^2) až do T_a~1250°C. Oxidace vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$/safírový substrát začíná kolem 1250°C. Pomalý nárůst hmotnosti Δm s rostoucí T_a je pozorován v rozsahu od 1250°C do ~1550°C a velmi prudký nárůst Δm je pozorován při T_a>1550°C.



Obr. V-20: Nárůst hmotnosti Δm 7 μm silné vrstvy (i) $Si_{31}Zr_5O_{64}$/Si (100) substrát a (ii) $Si_{31}Zr_5O_{64}$/safírový substrát po tepelném žíhání v proudícím vzduchu jako funkce žíhací teploty T_a.

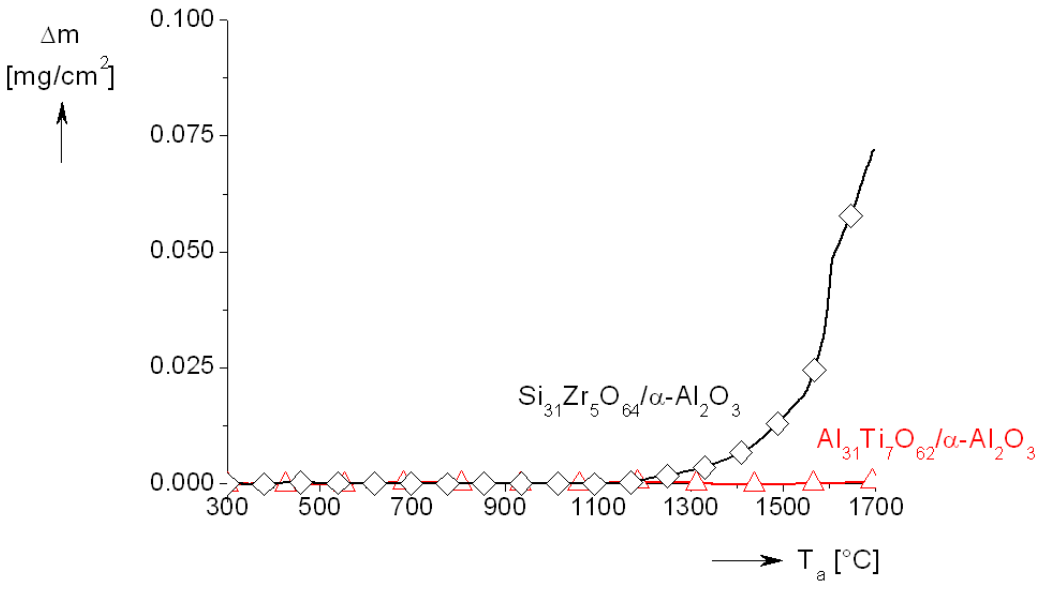
Vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ byly deponovány vysokou depoziční rychlostí (a_D=100 nm/min) v přechodovém módu (viz kap. V-2.1) blízko kovovému módu, tj. při relativně nízké hodnotě parciálního tlaku kyslíku (p_{O2}=0,10 Pa), kdy v systému může být nedostatek atomového kyslíku k vytvoření stechiometrického oxidu SiO_2. To je dobře známý fakt v reaktivním naprašování oxidů. To znamená, že v našem případě vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ po depozici jsou složeny ze stechiometrického ZrO_2 a podstechiometrického SiO_{2-x} kvůli preferenční vazbě kyslíku k Zr. Stechiometrická fáze ZrO_2 je přednostně vytvářena, protože má vyšší zápornou hodnotu formovací entalpie ve srovnání s fází SiO_2 [96]. Na základě tohoto faktu je vysvětlen

nárůst Δm vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$/safírový substrát, který je způsoben oxidací podstechiometrického oxidu SiO_{2-x}. Je důležité si všimnout, že nárůst hmotnosti Δm do T_a~1500°C je velmi nízký (Δm~0.02 mg/cm^2).

2.9 Srovnání oxidační odolnosti vrstev $Si_{31}Zr_5O_{64}$ a $Al_{31}Ti_7O_{62}$

V obr. V-21. můžeme vidět srovnání oxidační odolnosti systémů $Al_{31}Ti_7O_{62}$ a $Si_{31}Zr_5O_{64}$ připravené na Al_2O_3 substrátech a v obr. V-22 je porovnání stejných vrstev, ale připravených na křemíkových substrátech Si (100).

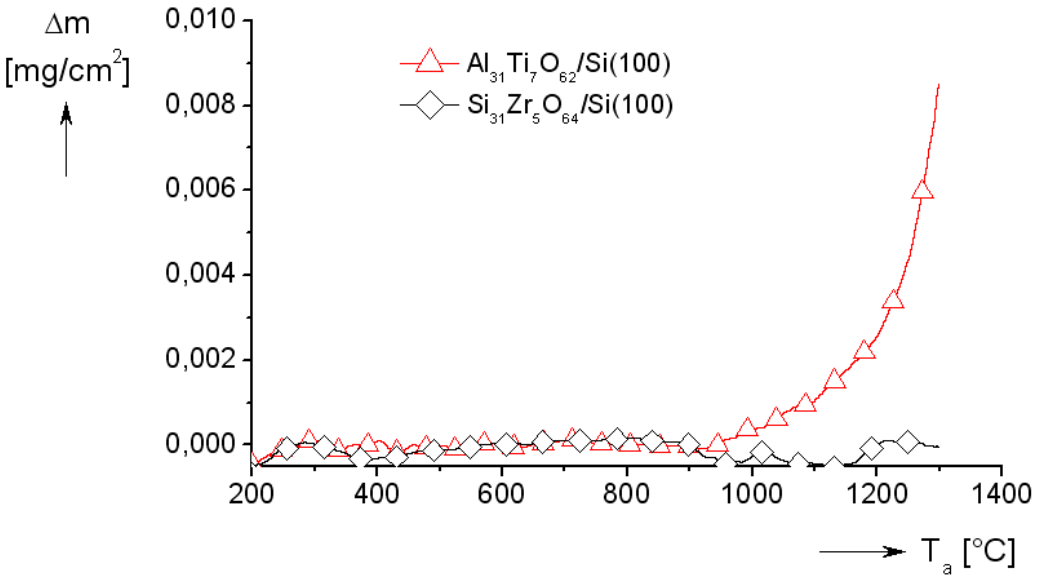
Vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ není zcela saturována kyslíkem. Proto při žíhání této vrstvy připravené na korundovém substrátu dochází během žíhání až do T_a=1700°C k nárůstu hmotnosti Δm. Nicméně, systém vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$/Si (100) substrát nevykazuje žádný nárůst v hmotnosti (Δm=0 mg/cm^2). Vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ tedy dostatečně chrání substrát Si(100) proti oxidaci do teploty T_a~1300°C. Během žíhání nad 900°C dochází k nanokrystalizaci vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ za vytvoření fáze t-ZrO_2. Tato struktura vrstvy je teplotně stabilní v širokém rozsahu teplot od PT až do 1400°C a v tomto rozsahu teplot nejsou pozorovány ani významné změny v mechanických vlastnostech (viz kap. V-2.7) .



Obr. V-21: Srovnání $\Delta m=f(T_a)$ pro nanokrystalické vrstvy $Al_{31}Ti_7O_{62}$ a $Si_{31}Zr_5O_{64}$ deponované na korundových substrátech.

Ochrana substrátu proti oxidaci vrstvami Si-Zr-O s nízkým obsahem Zr (3 at.%) je plně srovnatelná s vrstvami *a*-Si_3N_4/MeN s vysokým (>50 obj.%) obsahem fáze Si_3N_4. Nicméně, vyšší krystalizační teplota T_{cr} některých oxidů ve srovnání s nitridem Si_3N_4 naznačuje, že nové nanokompozitní vrstvy založené na bázi oxidů mohou ochránit substrát proti oxidaci v proudícím vzduchu nad 1500°C.

Naproti tomu vrstva $Al_{31}Ti_7O_{62}$ má odlišné chování, neboť vrstva byla připravená v oxidovém módu a je tedy zcela saturována kyslíkem. Proto při žíhání této vrstvy na korundovém substrátu až do teploty 1700°C nedochází k nárůstu hmotnosti Δm. Avšak pokud tato vrstva připravená na křemíkovém substrátu je žíhána, pak dochází již při T_a~1050°C k nárůstu Δm. Tento nárůst si vysvětlujeme pronikáním kyslíku z vnější atmosféry skrz vrstvu $Al_{31}Ti_7O_{62}$ a následnou oxidací křemíkového substrátu.



Obr. V-22: Srovnání $\Delta m=f(T_a)$ pro nanokrystalické vrstvy $Al_{31}Ti_7O_{62}$ a $Si_{31}Zr_5O_{64}$ deponované na křemíkových substrátech.

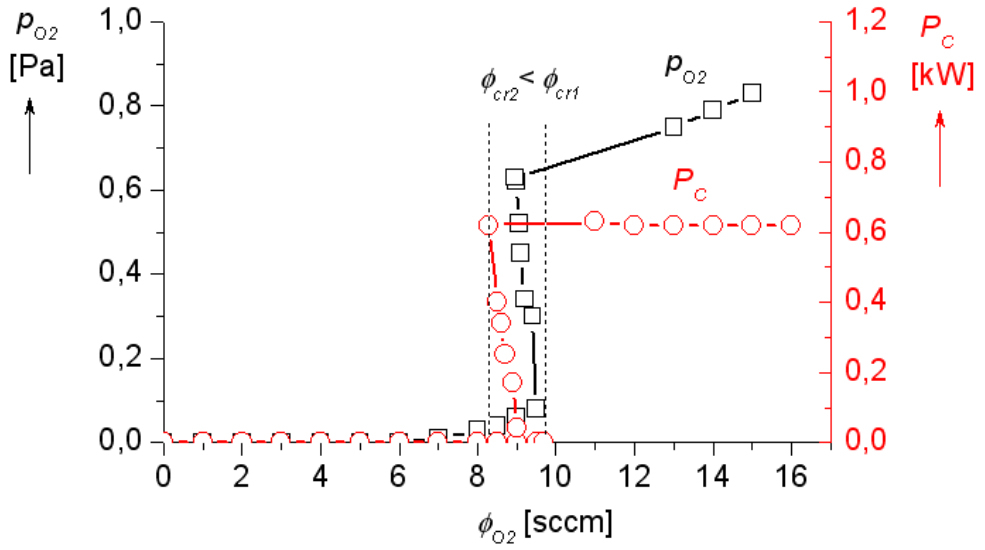
Důležité tedy pro oxidační odolnost oxidové vrstvy je nejen její teplotní stabilita, která je zaručena její strukturou, ale také její dostatečná saturace kyslíkem. Proto pokud chceme deponovat oxidové vrstvy v přechodovém módu s vysokou depoziční rychlostí a_D, které mají být odolné proti oxidaci, musí být připravené dostatečně vzdálené od kovového módu, aby byla zaručena jejich dostatečná saturace kyslíkem. Zde je tedy nutné najít optimální depoziční podmínky zaručující nejvyšší a_D při její plné saturaci kyslíkem.

3 Vysokorychlostní reaktivní magnetronová depozice transparentních vrstev Si-Zr-O a jejich vlastnosti

Vysoká teplotní stabilita a schopnost vrstev Si-Zr-O ochránit substrát proti oxidaci dělá tento materiál velmi atraktivní pro širokou oblast průmyslu. Za účelem zvýšení efektivity depozičního procesu je nutné vrstvy Si-Zr-O připravovat v přechodovém módu mezi kovovým a reaktivním módem magnetronového naprašování, který je však nestabilní. Tento mód je více nestabilní pro reaktivnější plyny jakým je např. kyslík oproti dusíku. Proto je nutné pro tento nestabilní mód použít vhodnou regulaci. V kap. II-3.2 je uvedeno několik možností regulace depozice v přechodovém módu. V našem případě byl systém regulován průtokem kyslíku ϕ_{O2} na konstantní cirkulující výkon P_C. Definice cirkulujícího výkonu je blíže popsán v kap. IV-1.2.1. Tato metoda není příliš rozšířena, a proto je v následující kapitole blíže popsána i s metodou určení pracovních bodů jednotlivých depozic.

3.1 Regulace depozice vrstev v přechodové oblasti pomocí cirkulujícího výkonu P_C

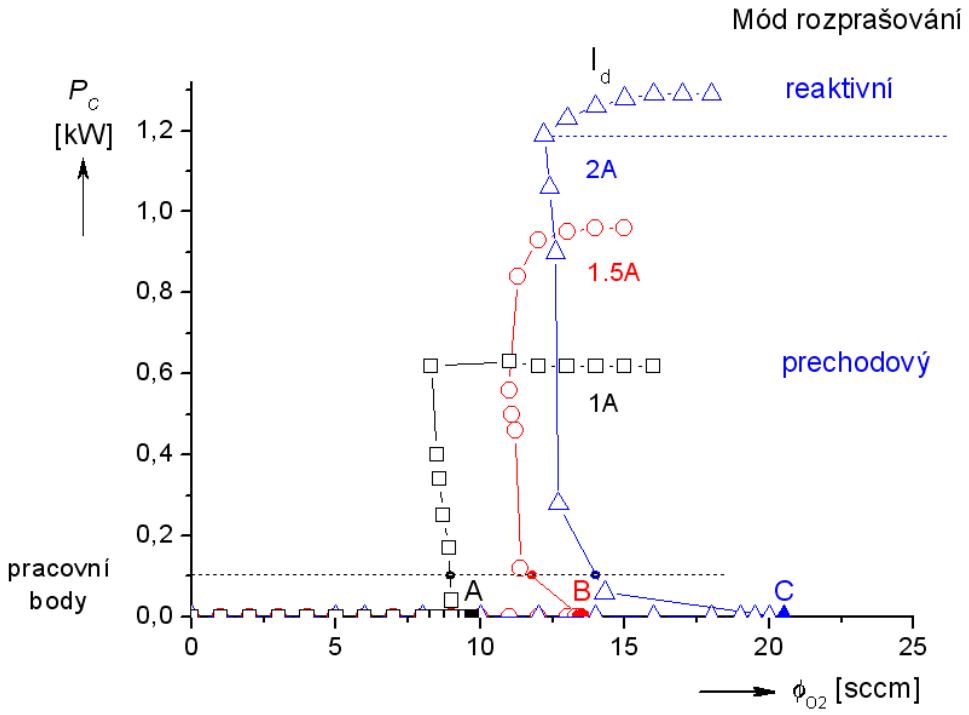
Pro ověření správnosti této regulace pro náš systém, byla nejprve změřena závislost parciálního tlaku kyslíku p_{O2} a cirkulujícího výkonu P_C na jeho průtoku ϕ_{O2}, viz obr. V-23. Z tohoto obrázku je vidět, že v kovovém módu se zvyšujícím se průtokem kyslíku ϕ_{O2} dochází k mírnému nárůstu parciálního tlaku kyslíku p_{O2}, zatímco P_C je nulový. Po překročení kritického průtoku kyslíku ϕ_{cr1} prudce roste nejen jeho parciální tlak $p_{O2,}$ ale i cirkulující výkon P_C a systém se dostává do přechodového módu. Pro stabilitu procesu v tomto módu je nutné adekvátně snížit ϕ_{O2} (viz kap. II-3.2). Po překročení průtoku kyslíku ϕ_{cr2} přejde systém z přechodového módu do reaktivního (oxidového). V tomto módu již roste p_{O2} lineárně se zvyšujícím se ϕ_{O2}, ale cirkulující výkon P_C je téměř konstantní z důvodu téměř neměnné impedance systému.



Obr. V-23: Závislost parciálního tlaku p_{O2} a cirkulujícího výkonu P_{cir} na průtoku kyslíku ϕ_{O2} pro I_d=1 A.

Z výše uvedeného vyplývá, že cirkulující výkon P_C se významně mění jen v přechodové oblasti. Příčina této prudké změny P_C spočívá v postupném pokrytí terčů reaktivním plynem, a proto roste odpor „otravovaných“ terčů. Současně se mění koeficient sekundární emise elektronů γ_{se}, který je pro většinu sloučenin terče s reaktivní atmosférou rozdílný než pro nepokrytý (neotrávený) terč. Tyto efekty mají za příčinu změnu impedance systému a na ni reaguje zdroj DORA MSS 10 změnou cirkulujícího výkonu P_C (viz. kap. IV-1.2.1). V kovovém a reaktivním módu se impedance systému významně nemění (terče mají přibližně konstantní impedanci a γ_{se} je také téměř konstantní), proto i hodnota P_C se nemění (viz obr. V-23). To ale nutně neznamená, že hodnota P_C musí být v kovovém módu nulová.

Na obr. V-24 je znázorněna závislost cirkulujícího výkonu P_C na průtoku kyslíku ϕ_{O2} pro 3 různé výbojové proudy I_d (1 A, 1,5 A a 2 A). Z tohoto obrázku je vidět, že i pro vyšší proudy I_d (>1A) je hodnota P_C v kovovém módu nulová a v oxidovém módu je téměř konstantní. Naopak v přechodové oblasti se hodnota P_C významně mění. Využitím těchto pozorování lze stabilně a reprodukovatelně deponovat vrstvy v přechodové oblasti reaktivního naprašování, pokud budeme regulovat průtok kyslíku ϕ_{O2} na konstantní hodnotu cirkulujícího výkonu P_C, jehož hodnota se nachází za daných podmínek v přechodové oblasti a odpovídá jedné hodnotě parciálního tlaku kyslíku p_{O2}.



Obr. V-24: Závislost cirkulujícího výkonu P_C na průtoku kyslíku ϕ_{O2} pro 3 různé hodnoty výbojového proudu I_d a nastavení pracovních bodů depozic.

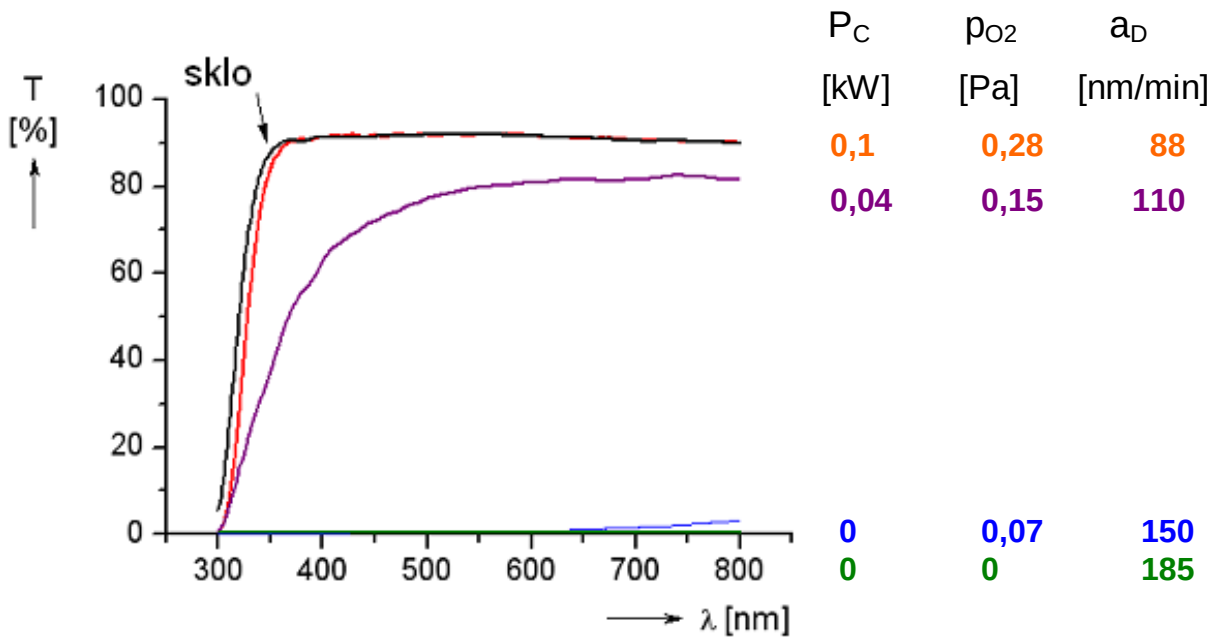
3.2 Vliv nastavení pracovního bodu depozice na transparenci vrstev

Nezbytná je znalost optimální hodnoty cirkulujícího výkonu P_C pro depozici transparentních vrstev Si-Zr-O s vysokou depoziční rychlostí a_D. Za tímto účelem byly připraveny 4 vrstvy za různého parciálního tlaku kyslíku p_{O2} a tudíž i hodnoty P_C. Depoziční podmínky těchto vrstev jsou zaznamenány v tab. V-6.

Tab. V-6: Depoziční podmínky a tloušťky vrstev Si-Zr-O deponovaných při I_d=2 A $Us=U_{fl}$, T_s=500°C, d_{s-t}=80 mm, $p_T=p_{Ar}+p_{O2}$=1 Pa

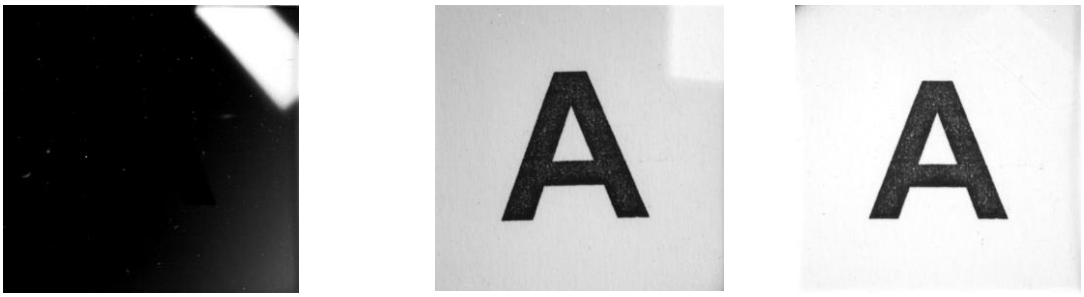
Vrstva č.	P_C [kW]	p_{O2} [Pa]	a_D [nm/min]	h [nm]	ϕ_{O2} [sccm]	t_D [min]	a_D/P_E [nm.min^{-1}.kW^{-1})]	Mód rozprašování
1	0	0	185	2220	0	12	108	kovový
2	0	0,07	150	2250	10,0	15	87	kovový
3	0,04	0,15	110	2200	11,4	20	66	přechodový
4	0,10	0,28	88	2350	10,4	20	54	přechodový

Na obr. V-25 je zobrazena závislost transmitance T pro 4 různé systémy vrstva/skleněný substrát, které byly připraveny za depozičních podmínek uvedených v tab. V-6. Z tohoto obrázku, je vidět, že vrstva připravená v přechodovém módu při p_{O2}=0,28 Pa a P_C=0,1 kW je dokonale transparentní ve viditelné oblasti vlnových délek a hodnota transmitance systému vrstva/skleněný substrát dosahuje vysoké hodnoty T~90%. Je důležité si všimnout, že tato hodnota transmitance je téměř shodná s transmitancí skleněného substrátu (viz obr. V-25). Pokud jsou však hodnoty p_{O2} a tudíž i P_C nižší, pak klesá i hodnota transmitance.



Obr. V-25: Transmitance T systému vrstva Si-Zr-O/skleněný substrát deponovaných při I_d=2 A $Us=U_{fl}$, T_s=500°C, d_{s-t}=80 mm, $p_T=p_{Ar}+p_{O2}$=1 Pa na skleněné substráty v závislosti na vlnové délce λ.

Na obr. V-26 je zachycena transparence systému vrstev Si-Zr-O/skleněný substrát. Zde je opět jasně vidět, že pouze vrstva připravená při p_{O2}=0,28 Pa a P_C=0,1 kW je vysoce transparentní. Naopak vrstva připravená při p_{O2}=0,07 Pa a P_C=0 kW je téměř zcela neprůsvitná. Proto jako optimální hodnota cirkulujícího výkonu pro následující depozice popsané v této kapitole byla zvolena P_C=0,1 kW. Tato hodnota P_C nám zajišťuje kontrolu depozice v přechodovém módu dostatečně vzdálené od kovového módu (depozice stechiometrických vrstev) a současně umožňuje deponovat transparentní vrstvy s vysokou depoziční rychlostí (a_D=88 nm/min), neboť při této hodnotě P_C je v depoziční komoře přítomno již dostatečné množství kyslíku.



a) b) c)

Obr. V-26: Transparence vrstev Si-Zr-O deponovaných na skleněné substráty při I_d=2 A Us=U_{fl}, T_s=500°C, $d_{s\text{-}t}$=80 mm, p_T=p_{Ar}+p_{O2}=1 a) p_{O2}=0,07 Pa, P_C=0 kW, b) p_{O2}=0,15 Pa, P_C=0,04 kW a c) p_{O2}=0,28 Pa, P_C=0,1 kW.

3.3 Depoziční podmínky transparentních Si-Zr-O vrstev

Tyto vrstvy Si-Zr-O byly připraveny reaktivní magnetronovou depozicí ve stejné konfiguraci systému jako vrstvy v kap. V-2, ale lišily se ve způsobu chlazení magnetů a křemíkového disku, které bylo sníženo z důvodu snazšího vypařování. Depoziční podmínky jsou shrnuty v tab. V-7. Pro vrstvy deponované velmi vysokou rychlostí byla využita kombinace následujících efektů:

(i) depozice v přechodové oblasti (viz kap. V-3.1)

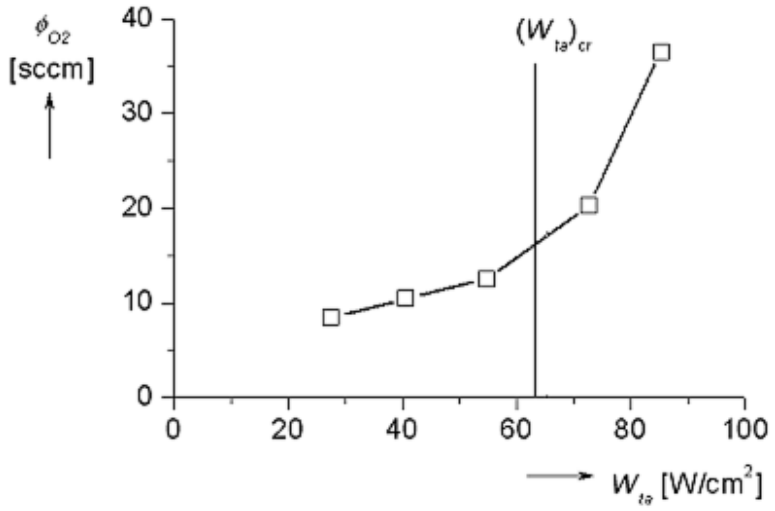
(ii) natavení křemíkového terče

Natavení křemíkového disku přispívá k dalšímu zvýšení depoziční rychlosti a_D a je dosaženo zvyšováním výkonového zatížení terče. Navíc natavení křemíkového disku snižuje vazebnou energii atomů na povrchu terče a také zvyšuje desorpci kyslíku [100] z povrchu terče magnetronů, a tak redukuje hysterézní efekt, případně ho může i zcela eliminovat [101].

Tab. V-7: Depoziční podmínky a tloušťka vrstev Si-Zr-O deponovaných při $U_s=U_{fl}$, T_s=500°C, d_{s-t}=80 mm, $p_T=p_{Ar}+p_{O2}$=1 Pa a rozdílných hodnotách W_{ta}.

Vrstva č.	W_{ta} [W/cm^2]	p_{O2} [Pa]	a_D [nm/min]	h [nm]	I_d [A]	ϕ_{O2} [sccm]	t_D [min]	a_D/P_E [nm/(min.kW)]
1	27,5	0,20	55	1640	1,0	8,4	30	51
2	40,7	0,28	88	2650	1,5	10,4	30	55
3	54,7	0,34	150	4500	2,0	12,5	30	70
4	72,6	0,41	316	6030	2,5	20,3	20	111
5	85,3	0,65	533	8000	3,0	36,5	15	159

Na obr. V-27 je znázorněna závislost průtoku kyslíku na plošné hustotě výkonového zatížení W_{ta}. Prudký nárůst průtoku kyslíku ϕ_{O2} pro $W_{ta}\geq$72,6 W/cm^2 (viz obr. V-27) je dán difúzí kyslíku do objemu nataveného křemíkového terče, vyšším getrovacím efektem daným jednak zvýšeným rozprašováním křemíkových atomů, které je dáno nižší vazebnou energií nataveného terče, a také je getrovací efekt podpořen vypařováním z křemíkového terče a následnou kondenzací na vnitřních površích depoziční komory. Tento nárůst ϕ_{O2} je obecně pozorovaným jevem, při reaktivních depozicích pokud terč není intenzivně ochlazován [101,102].



Obr. V-27: Závislost průtoku kyslíku ϕ_{O2} na velikosti průměrné efektivního výkonu na terč W_{ta} s vyznačením kritického průtoku $(W_{ta})_{cr}$, nad kterým dominuje proces vypařování.

3.4 Vliv hustoty průměrného efektivního výkonu W_{ta} na depoziční rychlost a_D

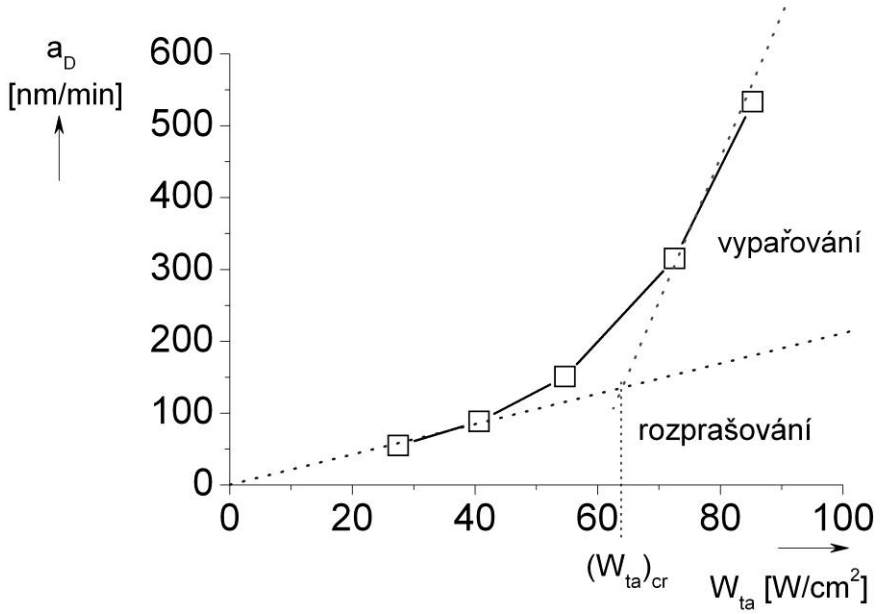
Na obr. V-28 je znázorněna závislost depoziční rychlosti a_D na hustotě průměrného efektivního výkonu na terč W_{ta}. Veličina W_{ta} byla zvolená jako vhodný parametr, který popisuje výkonové zatížení terče nezávisle na jeho rozměrech. Vývoj a_D s rostoucím W_{ta} může být aproximován 2 přímkami s výrazně odlišnými směrnicemi:

(1) a_D[nm/min]~2,1xW_{ta}[W/cm^2] pro W_{ta}≤62 W/cm^2

(2) a_D[nm/min]~(17xW_{ta}[W/cm^2]-54) pro W_{ta}>62 W/cm^2

První přímka s menší směrnicí odpovídá depozici vrstev Si-Zr-O za přispění pouze procesu reaktivního magnetronového naprašování. Druhá přímka s výrazně strmější směrnicí odpovídá depozici z nataveného terče, neboť nárůst W_{ta} nemá za následek pouze zesílení magnetronového výboje, ale také silně ohřívá terče magnetronů. Závislost depoziční rychlosti na výkonovém zatížení terče byla popsána pomocí dvou přímek z důvodu nízkého počtu provedených depozic. Nicméně i na obr. V-28 je patrný exponenciální průběh, který je typický pro vrstvy připravené metodou napařování. Depoziční rychlost a_D transparentních oxidových vrstev začíná silně narůstat přibližně při kritické hodnotě $(W_{ta})_{cr}$ ~ 62 W/cm^2, kdy

terč magnetronu se začíná natavovat. Z obr. V-28 je zřetelně vidět příspěvek vypařování z nataveného terče k depoziční rychlosti a_D, který pro $(W_{ta})_{cr}$ > 62 W/cm^2 značně převyšuje příspěvek naprašování. Velmi vysoké depoziční rychlosti a_D~533 nm/min je dosaženo již při relativně nízké hodnotě W_{ta}~85 W/cm^2 a vzdálenosti terč substrát $d_{s\text{-}t}$=80 mm.

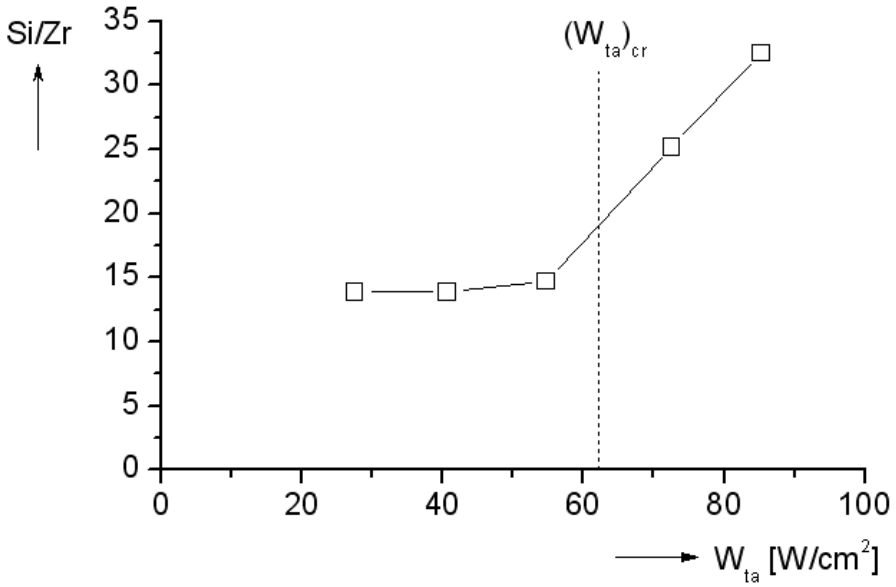


Obr. V-28: Depoziční rychlost a_D transparentních vrstev Si-Zr-O jako funkce průměrné hustoty efektivního výkonu na terč W_{ta}. Vrstvy byly reaktivně naprašovány AC pulzním duálním magnetronem při T_s=500°C, U_s=U_{fl}, $d_{s\text{-}t}$=80 mm a p_T=p_{Ar}+p_{O2}=1 Pa.

Navíc, vypařování terče je proces, který probíhá také během vypnutí pulzu na magnetronu. Proto pokles v a_D kvůli pulznímu režimu zdroje (τ/T<1) může být jednoduše kompenzován a a_D>$(a_D)_{MM}$ může být dosaženo také v přechodovém módu reaktivního naprašování. Natavení křemíkového terče bylo dosaženo speciálním návrhem magnetronové katody s omezeným chlazením křemíkového disku a zlepšeným chlazením permanentních magnetů. Nízká spotřeba výkonu nezbytná pro vytváření transparentních oxidových vrstev s velmi vysokou rychlostí a_D≥500 nm/min je velice důležitá pro levnou produkci těchto vrstev.

3.5 Vliv zvyšování W_{ta} na prvkové složení

Prvkové složení vrstev Si-Zr-O bylo charakterizováno metodou rentgenové flourescence (viz kap. IV-3.5.1). Na obr. V-29 je znázorněn poměr atomárních procent křemíku k zirkonu *Si/Zr* v závislosti na W_{ta}. Pro hodnoty $W_{ta} \leq 55$ W/cm^2 je poměr Si/Zr téměř konstantní (~14), neboť vrstvy jsou připravovány pouze za přispění reaktivního magnetronového naprašování. Pro hodnoty $W_{ta} > 55$ W/cm^2 poměr *Si/Zr* silně roste. To je způsobeno natavením křemíkového terče a jeho následného vypařování. Závislost znázorněna na obr. V-29 dobře koreluje se závislostí depoziční rychlosti a_D na hustotě efektivního výkonu na terč W_{ta} (obr. V-28) a vysvětluje velký nárůst depoziční rychlosti a_D způsobený vypařováním křemíku.

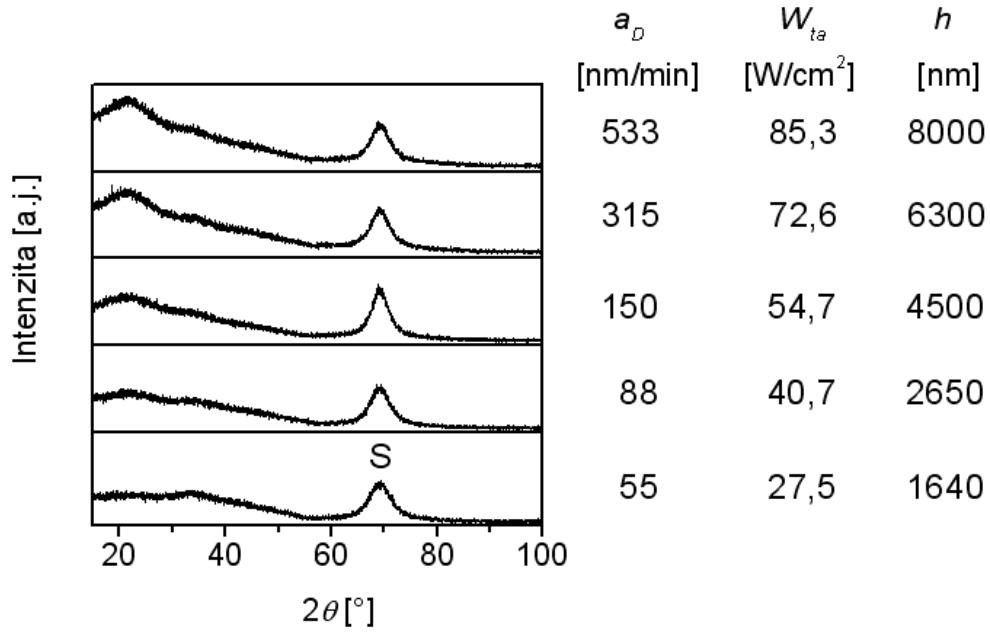


Obr. V-29: Poměr atomárních procent křemíku k zirkonu vrstev Si-Zr-O v závislosti na hustotě efektivního výkonu na terč W_{ta}.

3.6 Vliv zvyšování W_{ta} na strukturu a optické vlastnosti vrstev

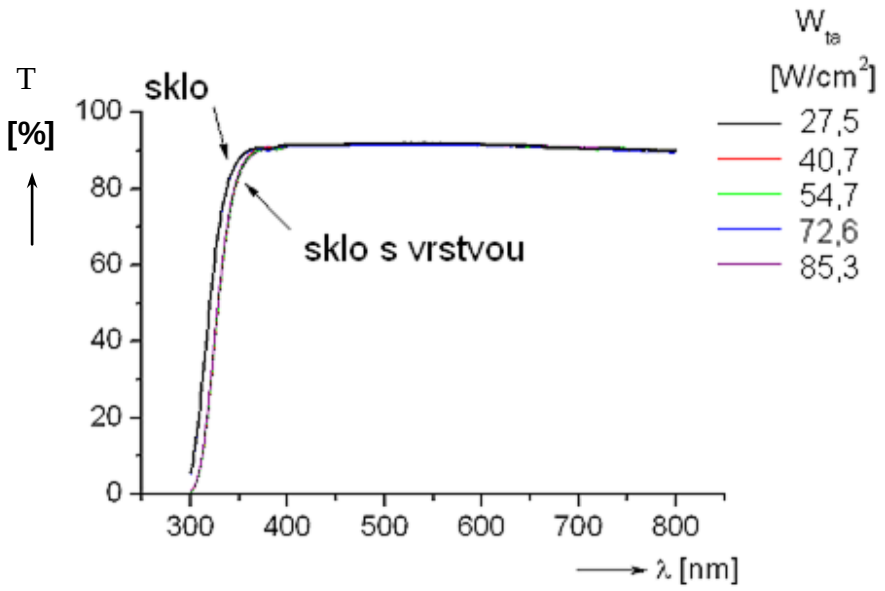
Vrstvy Si-Zr-O obsahující malé množství (<3 at.%) Zr byly reaktivně naprašovány na začátku přechodového módu již při relativně nízké průměrné hustotě výkonu na terč W_{ta}~27W/cm^2 a tyto vrstvy jsou amorfní (obr. V-30) a zcela opticky transparentní ve viditelné oblasti spektra (viz obr. V-31).

To znamená, že dokonce i při nejvyšších hodnotách W_{ta} (až 85 W/cm^2) použitých v těchto experimentech je v systému dostatečné množství kyslíku pro to, aby se vytvořil zcela opticky transparentní oxid ve viditelné oblasti vlnových délek. Tento fakt potvrzuje, že regulace přechodové oblasti reaktivního naprašování na konstantní cirkulující výkon P_C=0,1 kW je i pro vyšší výbojové proudy I_d (2,5 A a 3,0 A), z pohledu transparentnosti vrstev a jejich vysoké depoziční rychlosti a_D, správná.



Obr. V-30: Vývoj struktury vrstev Si-Zr-O měřené metodou RTG difrakcí s rostoucím W_{ta}, p_{O2} a a_D.

Hodnota transmitance T systémů Si-Zr-O/skleněný substrát ve viditelné oblasti spektra vlnových délek (380 nm-760 mn) dosahuje T~90%. Průběhy transmitancí T v závislosti na vlnové délce λ jsou pro všechny systémy vrstva Si-Zr-O/skleněný substrát shodné. Zde navíc není téměř žádný rozdíl v optické transparenci skleněného substrátu a systému vrstva Si-Zr-O/skleněný substrát. Pokrytý skleněný substrát vrstvou Si-Zr-O vykazuje velmi malý posun transmitance T k delším vlnovým délkám λ v oblasti absorpční hrany skleněného substrátu. V obr. V-31 je také vidět, že nejsou detekovány žádné interference, které obvykle vznikají na rozhraní vrstva substrát. Důvodem je shodný index lomu amorfní struktury vrstvy Si-Zr-O a amorfního skleněného substrátu.



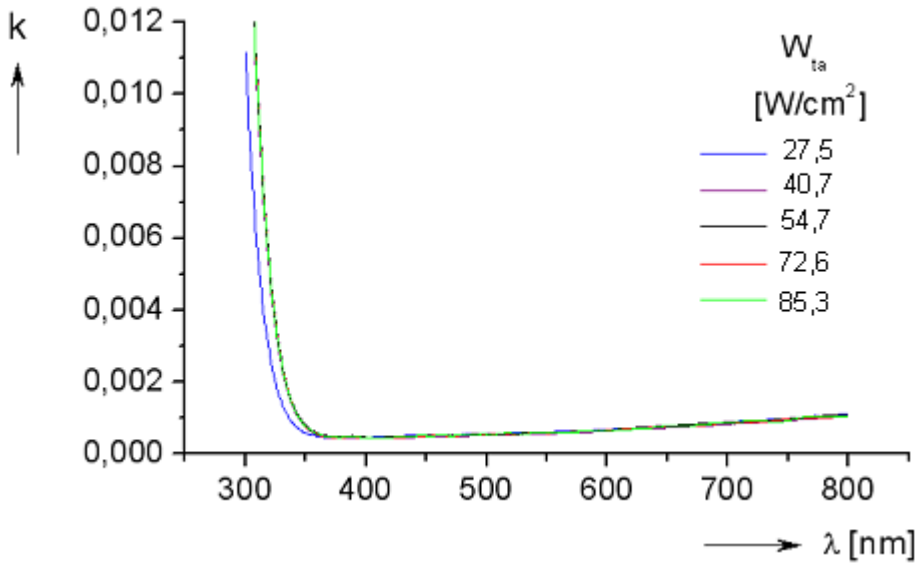
Obr. V-31: Transmitance T systému vrstva Si-Zr-O/skleněný substrát deponovaných za rozdílných hodnot W_{ta} v závislosti na vlnové délce λ. Tloušťka vrstvy dosahuje až 8 μm.

Hodnota transmitance T závisí silně na tloušťce vrstvy h. Proto je výhodnější zavést tzv. extinkční koeficient k, který je bezrozměrovou veličinou, a proto popisuje optické vlastnosti vrstev nezávisle na její tloušťce. Pokud známe hodnotu transmitance vrstvy T, tloušťku vrstvy h, pak hodnotu extinkčního koeficientu snadno určíme ze vztahů (1a) a (2a):

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha h} \qquad (1a)$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \qquad (2a)$$

Z obr. V-32 je vidět, že hodnota extinkčního koeficientu k silně závisí na vlnové délce. Ve viditelné oblasti spektra vlnových délek je velmi nízká (<0,001), a proto tyto vrstvy jsou velmi perspektivní pro optický průmysl.



Obr. V-32: Extinkční koeficient *k* vrstev Si-Zr-O deponovaných za rozdílných hodnot W_{ta} v závislosti na vlnové délce λ.

3.7 Mechanické vlastnosti vrstev

Také mechanické vlastnosti vrstev Si-Zr-O silných několik mikrometrů jsou velmi zajímavé. Z důvodu srovnání mechanických vlastností vrstev s poměrně malou tloušťkou (1,64 μm), byla použita nízká velikost zatížení L=10 mN.

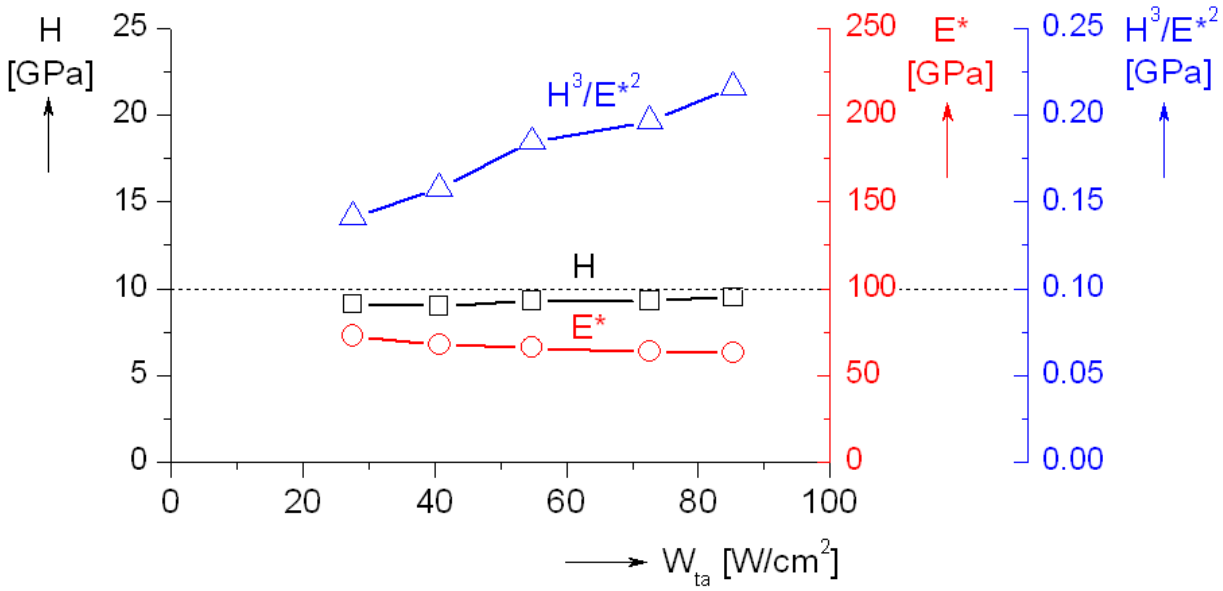
Hlavní vlastnosti jsou shrnuty v tab. V-8 a znázorněny v obr. V-33. Nejdůležitější výsledkem je fakt, že všechny připravené vrstvy Si-Zr-O s nízkým obsahem Zr (<3 at.%) vykazují dobrou odolnost proti plastické deformaci charakterizovanou vysokým poměrem H/E^* (od 0,12 do 0,17) a H^3/E^{*2} (od 0,14 GPa do 0,31 GPa) a vysokými hodnotami elastické vratnosti W_e převyšujícími 70%; zde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti vrstev.

Tab. V-8: Mechanické vlastnosti vrstev Si-Zr-O deponovaných při $U_s=U_{fl}$, T_s=500°C, d_{s-t}=80 mm, $p_T=p_{Ar}+p_{O2}$=1 Pa a rozdílných hodnotách W_{ta}.

Vrstva č.	W_{ta} [W/cm^2]	a_D [nm/min]	H [GPa]	E* [GPa]	W_e [%]	H/E*	H^3/E^{*2} [GPa]
1	27,5	55	9,1	73	70	0,125	0,141
2	40,7	88	9,0	68	71	0,132	0,158
3	54,7	150	9,3	66	73	0,141	0,185
4	72,6	316	9,3	64	76	0,145	0,196
5	85,3	533	9,5	63	76	0,151	0,216
6*	73,8	814	11,3	68	84	0,166	0,312

* vrstva byla deponována při p_T=1,2 Pa a d_{s-t}=60 mm

Hodnota W_e a H mírně roste se zvyšujícím se W_{ta}, zatímco hodnota E^* mírně klesá. To znamená, že s rostoucí dominancí efektu vypařování terče (nárůst poměru Si/Zr viz obr. V-29) roste poměr H/E^*. Vysoká elastická vratnost W_e≥70% dosažená pro nízké hodnoty tvrdosti H=9-11 GPa naznačuje, že tyto vrstvy by měly být vysoce pružné a odolné proti ohybu. Tyto experimenty nebyly dosud provedeny.



Obr. V-33: Závislost tvrdosti H, efektivního Youngova modulu pružnosti E^* a poměru H^3/E^{*2} Si-Zr-O vrstev na průměrné hustotě výkonu na terč W_{ta}.

3.8 Povrch terče v závislosti na jeho zatížení

Vývoj povrchu terče s rostoucím W_{ta} je zobrazen v obr. V-34. Přechod od pevného terče k natavenému je zřetelně patrný. Pokud se překročí hodnota W_{ta}>55 W/cm^2, část terče tvořeného Si se začíná natavovat a efekt vypařování začíná hrát dominantní roli (viz obr. V-34c. a d.).

Obr. V-34: Povrch složeného terče Zr/Si v závislosti na hustotě efektivního výkonu na terč W_{ta}.

Pokud W_{ta}<31W/cm^2 pak z obr. V-34b je patrná erozivní oblast složeného Zr/Si terče, jsou zde také vidět drobné povrchové praskliny. Se zvýšeným zatížením 31W/cm^2< W_{ta} ≤62 W/cm^2 (obr. V-34c)) se objevuje větší množství a hlubší praskliny. To souvisí se zvýšeným tepelným namáháním, které má za následek nárůst vnitřního pnutí Si terče z důvodu jeho tepelné roztažnosti v prostoru omezeném Cu kalíškem. Takto vzniklé pnutí se uvolňuje při vytváření těchto prasklin. Jejich vytváření přispívá k snažšímu přehřívání křemíkové části terče.

S dalším nárůstem W_{ta} >62W/cm^2 (obr. V-34d)) je křemíková část terč již silně natavena, praskliny v nejvíce exponované oblasti začínají mizet v důsledku objemového natavení materiálu. Tavení křemíkové terče při tomto relativně nízkém zatížení je umožněno z důvodu jeho omezeného chlazení.

Kapitola VI

Závěry

Závěry

Předložená dizertační práce se zabývá řešením tří problémů: (1) vytvářením nových materiálových systémů Al-Ti-O a Si-Zr-O pomocí reaktivního magnetronového naprašování, (2) studiem jejich mechanických vlastností, tepelné stability a ochrany substrátu před oxidací a (3) zvýšení depoziční rychlosti transparentních Si-Zr-O oxidových vrstev kombinovaným procesem současného reaktivního naprašování a napařování z roztaveného terče magnetronu.

Hlavní výsledky dizertační práce lze shrnout následovně:

1. Legování Al_2O_3 vrstev Ti snižuje jejich krystalizační teplotu T_{cr}. T_{cr} klesá s rostoucím obsahem Ti ve vrstvách Al-Ti-O.

2. Nanokrystalická vrstva Al-Ti-O s metastabilní kubickou fází γ-Al_2O_3 a vysokou hodnotou tvrdosti H≈25 GPa byla naprašována již při teplotě substrátu T_s~200°C, jestliže poměr Al/(Al+Ti)≤0,58. Tato hodnota teploty je výrazně nižší, než jak předpovídá binární diagram.

3. Nanokrystalická vrstva Al-Ti-O s metastabilní kubickou fází γ-Al_2O_3 se transformuje na směs fází r-TiO_2 + α-Al_2O_3 během ohřevu nad 1000 °C. Tato transformace omezuje teplotní stabilitu Al-Ti-O vrstev. Dvojice Al-Ti-O vrstva/ korundový substrát tepelně žíhaná v proudícím vzduchu nezvyšuje svou hmotnost až do 1700°C.

4. Amorfní vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ během ohřevu v proudícím vzduchu začíná nad teplotou 900 °C nanokrystalizovat a vytváří se *nc* t-ZrO_2/a-SiO_2 kompozitní vrstva; t je tetragonální fáze. Tato vrstva je teplotně stabilní při tepelném cyklování z pokojové teploty až do 1400 °C a zpět do pokojové teploty. Tvrdost a efektivní Youngův modul pružnosti je konstantním až do 1400 °C při cyklování 4 h.

5. Vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ žíhána v proudícím vzduchu až do teploty T_a=1400°C dobře chrání pokrytý substrát proti oxidaci.

6. Kombinovaným procesem reaktivního naprašování a napařování z roztaveného terče magnetronu byly připraveny velmi vysokou depoziční rychlostí (až 814 nm/min) transparentní amorfní SiO_2 vrstvy s nízkým obsahem (<3 at.%) Zr. Tyto vrstvy byly připraveny v přechodové oblasti reaktivního magnetonového naprašování, která byla regulována na konstantní cirkulující výkon P_C=0,1 kW.

7. Magnetronový terč (jeho Si komponenta) se taví při relativně nízké hodnotě (~ 62 W/cm^2) průměrné hustoty efektivního výkonu na terč W_{ta}. To bylo dosaženo speciální úpravou magnetronové katody, sníženým chlazením křemíkového disku a zlepšeným chlazením permanentních magnetů. Vypařování terče převládá nad jeho rozprašováním již při W_{ta}>62 W/cm^2.

Získané výsledky jsou původní a byly publikovány anglicky v prestižních recenzovaných vědeckých časopisech.

Kapitola VII

Literatura

Citovaná literatura

[1] R.Čerstvý, *Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev*, ZČU Plzeň 2001.

[2] B.A. Movchan, A.V.Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved.* (USSR) 28 (1969) 653.

[3] P.B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27.

[4] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666.

[5] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.* A2 (1984) 500.

[6] M. Mausbach, *Surf. Coat. Technol.* 74 (1995) 264.

[7] A. Anders, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4087.

[8] C.R.M. Grovenor, H. T.G. Hentzell, D.A. Smith, Acta Metall. 32 (1984) 773.

[9] R.D. Arnell, P.J. Kelly, Surf. Coat. Technol. 112 (1999) 170.

[10] J.S. Chapin, *US Patent Application*, 438 482, 1974.

[11] J.Musil, J.Vlček, P.Baroch: *Magnetron discharge for thin films plasma processing, University of West Bohemia* 2006.

[12] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, R. Bandorf, *Vacuum* 84 (2010)1354.

[13] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Alami, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J. T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* 513 (2006) 1.

[14] V. Kouznetsov, K. Macak, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 290.

[15] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, *Thin Solid Films* 475 (2005) 208.

[16] P. Baroch, J. Musil, *IEEE Transactions on Plasma Science* 36 (2008) 1412.

[17] S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskočil, *J. Phys., D., Appl. Phys.* 19 (1986) L187-L190.

[18] I. Safi, *Surf. Coat. Technol.*, 127 (2000) 203-219.

[19] K. Koski, J. Holsa, P. Juliet, *Thin Solid Films* 326 (1998) 189-193.

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

[21] W. M. Posadowski, A. Wiatrowski, J. Dora, Z. J. Radyimski, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4478-4482.

[22] R.P. Howson, N. Danson, I. Safi, *Thin Solid Films* 351 (1999) 32-36.

[23] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, *Thin Solid Films* 111 (1984) 259-268.

[24] H. Ohsaki, Y. Tachibana, A. Mitsui, T. Kamiyama, Y. Hayashi, *Thin Solid Films* 392 (2001) 169-173.

[25] S. Berg, T. Nyberg, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215.

[26] Ch. Li, J.-H. Hsieh, *Thin Solid Films* 475 (2005) 102.

[27] S. Berg, H.O. Blom, T. Larsson, C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol.*, A5 (1987) 202.

[28] osobní konverzace s Ing. Václav Moulisem.

[29] S. Zhu, F. Wang, W. Wu, L. Xin, C. Hu, S. Yang, S. Geng, M. Li, Y. Xiong, K. Chen, *International Journal of Materials and Product Technology, Inderscience Enterprises,* Guilin, China, 2001, 101.

[30] S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskočil, *Vacuum* 37 (1987) 729.

[31] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, *Surf. Coat. Technol.* 116 (1999) 721.

[32] M. Lieberman, A. Lichtenberg, *Principle of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley&Sons, New York, 1994.

[33] R. Snyder, M. Wautelet, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot, M. Hecq, *Surf.Coat. Technol.* 142-144 (2001) 187.

[34] K. Obara, Z. Fu, M. Arima, T. Yamada, T. Fujikawa, N. Imamura, N. Terada, *J. Cryst. Growth* 237-239 (2002) 1945.

[35] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 163.

[36] S.Vepřek, *The search for novel superhard materials*, 1999, pp 2401-2420.

[37] A.S.Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*, 2001.

[38] L. Hultman, *Vacuum* 57 (2000) 1.

[39] J.Musil, P. Zeman, *Solid State Phenom*. 127 (2007) 31.

[40] J. Musil, J. Vlček, P. Zeman, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (2008)148.

[41] L. Wadsworth, I.J. Smith, L.A. Donhue, W.-D. Munz, *Surf. Coat. Technol.* 94 (1997) 315.

[42] R. Daniel, J. Musil, P. Zeman, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3368.

[43] J. Musil and P. Zeman, *Solid State Phenomena* 127 (2007) 31.

[44] M.-A. Nicolet, *Vacuum* 59 (2000) 716-720.

[45] J.S. Reid, E. Kolaja, C. M. Garland, M.-A. Nicolet, F. Cardone, D. Gusta, R.P. Ruiz, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1109.

[46] J. Musil and S. Miyake, *International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Source*, Osaka, Japan 2004.

[47] J.Čapek, S. Hřeben, J. Vlček, R. Čerstvý, J. Houška, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 466.

[48] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *Nature* 382 (1996) 796.

[49] J. Haugh, P. Lamparter, M. Weinmann, F. Aldinger, *Chem. Mater.* 16 (2004) 83.

[50] O. Zywitzki, G. Hoetzch, *Surf. Coat, Technol.* 86 (1996) 640.

[51] S. Rossnagel, J. Hopwood, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3285.

[52] R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt, *Surf. Coat. Technol.* 174 (2003) 606.

[53] P. Jin, S. Nakao, S. X. Wang, L.M. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 32 (2003)1024.

[54] A. Schute, D. T. Quinto, *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003) 174.

[55] J. M. Andersson, Z. Czikany, P. Jin, U. Helmerson, *J. Vac. Sci. Technol.* A22 (2004) 117.

[56] J. Ramm, M. Ante, T. Bachmann, B. Widrig, H. Brandle, M. Dobeli, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 876.

[57] J. M. Andersson, E. Wallin, U. Helmersson, U. Kreissig, E. P. Munger, *Thin Solid Films* 513 (2006) 57.

[58] P. Eklund, M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bottiger, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7447.

[59] P. Jin, S. Nakao, S.X. Wang, L.M. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1024.

[60] J. Ramm, M. Ante, H. Brandle, A. Neels, A. Dommann, M. Dobeli, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 604.

[61] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.

[62] P. Baroch (2004), Reaktivní magnetronové naprašování vrstev na bázi Ti, Ph. D. thesis, University of West Bohemia, Czech Republic.

[63] S. Venkataraj, O. Kapppertz, H. Weis, R. Drese, R. Jayavel, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3599.

[64] R. Brenier, A. Gagnaire, *Thin Solid Films* 392 (2001) 142.

[65] J.P. Chang, Y.S. Lin, K. Chu, *Vac. Sci. Technol. B*, 19 (2001) 1782.

[66] S. Venkataraj, O. Kapppertz, Ch. Liesch, R. Detemple, R. Jayavel, M. Wuttig, *Vacuum* 75 (2004) 7.

[67] P. Gao, L.J. Meng, M.P. dos Santos, V. Teixeira, M. Andritschky, *Thin Solid Films* 377 (2000) 32.

[68] S. J. Kalita, V. Somani, Mater. Res. Mulletin 45 (2010) 1803.

[69] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 69.

[70] L. Zhien, Z. Qingnig, Y. Jianjun, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 90.

[71] H. A. Thomas, R. Stevens, E. Gilbart, *J. Mater. Sci*. 26 (1991) 3613.

[72] G. Wilk, R. Wallace, J. Anthonz, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 484.

[73] R. W.G. Wyckoff, second ed. Crystal Structure 3, Wiley New York, 1963, p.15.

[74] E. Knittle, Q. Williams, Am. Miner. 78 (1993) 245.

[75] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum 56 (2000) 159.

[76] R.D. Arnell, P.J. Kelly, J.W. Bradley, Surf. Coat. Technol. 188 (2004) 158.

[77] C. Guillén, J. Herrero, Vacuum 82 (2008) 668.

[78] H. Kawamura, H. Yamada, M. Takeuchi, Y. Yoshino, T. Makino, S. Arai, Vacuum 74 (2004) 567.

[79] W.M. Posadowski, A. Wiatrowski, J. Dora, Z. J. Radzimski, Thin Solid Films 516 (2008) 4478.

[80] G.G. Stoney, *Proc. R. Soc.* (London) A 82 (1909) 172.

[81] J. Čapek (2009), Vysokoteplotní stabilita vrstev Si-B-C-N vytvořených reaktivní magnetronovou depozicí. Ph. D. thesis, University of West Bohemia, Czech Republic.

[82] V.D. Kushkov, A.M. Zaslavskii, I.S. Kozlov, A.V. Melnikov, A.E. Slivinskaya, *Prob. Spets. Elektrometall.* 1 (1991) 56.

[83] *Periodic Table of the Elements, Materials Research Corporation (MRS), MRC Advanced Materials Division*, 542 State Route 303, Orangeburg, New York 10962, 1989.

[84] P. Pena, S. De Aza, *Ceramica* (Florence) 33 (1980) 23.

[85] J. Musil, *Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering*, in: A. Cavaleiro, J.T. De Hosson (Eds.), *Nanostructured Hard Coatings*, New York, Springer, 2006, p. 407.

[86] J. Soldan, J. Musil, P. Zeman, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S6.

[87] W.C. Butterman, W.R. Foster, *Am. Mineral.* 52 (1967) 880.

[88] T. Wakasugi, A. Wannagon, R. Ota, T. Horai, T. Itakura, J. Fukunaga, *Mater. Sci. Res. Int.* 5 (1999) 38.

[89] T. Hanada, N. Soga, M. Ohkawa, *Advance in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III* 24 (1988) 319.

[90] D.H. Kuo, C.H. Chien, C.H. Huang, *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 47.

[91] S.B. Amor, B. Rogier, B. Baud, M. Jacquet, M. Nardin, Mater. Sci. Eng. B, *Solid-State Mater. Adv. Technol.* 57 (1998) 28.

[92] M. Houssa, M. Naili, C. Zhao, H. Bender, M.M. Heyns, A. Stesmans, *Semicond. Sci. Technol.* 16 (2001) 31.

[93] F.J. Ferrer, F. Yubero, J.A. Meji´as, F.J. Garci´a-Lopez, A.R. Gonza´lez-Elipe, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 8.

[94] A. Sawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4665.

[95] J. Musil, J. Vlcek, P. Zeman, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (3) (2008) 148.

[96] J.A. Dean, *Lange´s handbook of chemistry, 15th Edition*, McGraw-Hill, 1999.

[97] J. Musil, M. Šašek, P. Zeman, R. Čerstvý, D. Heřman, J.G. Han, V. Šatava, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 3485.

[98] J. Musil, M. Jirout, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5148.

[99] D. Mercs, F. Perry, A. Billard, Surface and Coatings Technology 201 (2006) 2776

[100] K. Rusňák, Fyzika a technika vakua, ZČU Plzeň 2002.

[101] D. . Mercs, F. Perry, A. Billard, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2776.

[102] A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 721-726.

Seznam prací dizertanta

[I] V.Šatava, J. Musil, R. Čerstvý, P. Zeman and T. Tölg, Structure and mechanical Properties of reactively sputtered Al-Ti-O thin films, Abstr. of 23rd Symposium on Plasma Physics and Technology, June 16 – 19, 2008, Praha, Czech Republic, (poster).

[II] V.Šatava, J. Musil, R. Čerstvý, P. Zeman and T. Tölg, Structure and mechanical properties of reactively sputtered Al-Ti-O thin films,Abstr. of 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, September 15 – 19, 2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (poster).

[III] V. Šatava, J. Musil, P. Zeman and R. Čerstvý, Hard protective SiO_2/Zr coatings resistant to thermal cycling in air up to 1400°C, 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, April 27 – May 1, 2009, San Diego, USA, (poster).

[IV] V. Šatava, J. Musil and P. Baroch, High-rate reactive deposition of transparent SiO_2 films containing low amount of Zr from molten magnetron target, Potential and Applications of Thin Ceramic and Metal Coatings, May 26 – 28, 2010, Plzeň, Czech Republic, (oral)

[V] J. Musil, V. Šatava and P. Baroch, Reactive magnetron sputtering of thin films: Process evolution and formation of new advanced nanocomposite coatings, Sputtering and Plasma Processes, 25 (2010) 33,

[VI] V. Šatava, j. Musil, P. Baroch, Reactive deposition of thick transparent SiO_2 oxide films containing Zr from molten target, MIATEC, June 2010, Metz, France (poster)

[VII] J.Musil, V.Šatava, P.Baroch : Very-high-rate reactive deposition of thick, transparent oxide coatings by pulsed AC dual magnetron with molten targets. 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2010 Garmisch-Partenkirchen, Germany, (oral).

[VIII] J.Musil, V.Šatava, P.Baroch: Reactive magnetron sputtering of thin films and advanced nanocomposite coatings, 117th Technical Meeting of Division of Sputtering and Plasma Processes of the Vacuum Society of Japan, March 11, 2010, Tokyo, Japan.

[IX] J.Musil, V.Šatava, P.Baroch: Very-high-rate reactive deposition of thick, transparent silicon dioxide coatings by pulsed AC dual magnetron with molten targets, 1 st International Conference on Fundamentals and Industrial Applications of HIPIMS (HIPIMS 2010), July 6-7, 2010, Sheffield, UK.

Články publikované v zahraničních recenzovaných časopisech

[X] J. Musil, M. Šašek, P. Zeman, R. Čerstvý, D. Heřman, J.G. Han, V. Šatava, Properties of magnetron sputtered Al–Si–N thin films with a low and high Si content Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 3485.

[XI] J. Musil, V. Šatava, R. čerstvý, P. Zeman, T. Tölg, Formation of crystalline Al-Ti-O thin films and their properties, Surf. Coat. Technol., 202 (2008) 6064.

[XII] J. Musil, V.Šatava, P. Zeman, R. Čerstvý, Protective Zr-containing SiO_2 coatings resistant to thermal cycling in air up to 1400°C, Surf. Coat. Technol., 203 (2009) 1502.

[XIII] J. Musil, V. Šatava, P. Baroch, High-rate reactive deposition of transparent SiO_2 films containing low amount of Zr from molten magnetron target, Thin Solid Films (2010).

Seznam vybraných zkratek

a_D	depoziční rychlost
$a_{D\ MM}$	depoziční rychlost v kovovém módu reaktivního naprašování
$d_{s\text{-}t}$	vzdálenost terč substrát
E	Youngův modul pružnosti
E^*	efektivní Youngův modul pružnosti
f_r	opakovací frekvence
H	tvrdost
ΔH	změna formovací entalpie
I_d	průměrný výbojový proud
p_{Ar}	parciální tlak argonu
p_{O2}	parciální tlak kyslíku
p_T	celkový tlak
PT	pokojová teplota
T	transmitance
t_a	doba žíhání
T_a	žíhací teplota
$T_{a\ max}$	maximální žíhací teplota
t_{ch}	čas chlazení
t_{oh}	čas ohřevu
T_m	teplota tavení
T_s	teplota substrátu
T_{sc}	teplota konverze struktury
U_d	**v**ýbojové napětí
U_{fl}	plovoucí potenciál
U_s	předpětí substrátu
W_{ta}	průměrná plošná hodnota efektivního výkonu na terč
σ	vnitřní pnutí
ν	Poissonův poměr

Anotace

Tenkovrstvé materiály s dobrými mechanickými vlastnostmi, vysokou teplotní stabilitou a oxidační odolností jsou velmi perspektivní pro vyspělý průmysl, požadující vyšší účinnost procesů a ve většině případů tudíž vyžadují vyšší pracovní teplotu. Tyto podmínky splňují tenkovrstvé systémy Al-Ti-O a Si-Zr-O připravené a systematicky vyšetřované v této dizertační práci.

Hlavním cílem této dizertační práce bylo zkoumání vlivu teploty (až do 1700°C) na strukturu a mechanické vlastnosti žíhaných vrstev Al-Ti-O a Si-Zr-O připravené pomocí reaktivního magnetonového naprašování. Bylo prokázáno, že nanokrystalická vrstva Al-Ti-O s metastabilní kubickou fází γ-Al_2O_3 se transformuje na směs fází *r*-TiO_2 + α-Al_2O_3 během ohřevu nad 1000 °C a tato transformace omezuje teplotní stabilitu Al-Ti-O vrstev. U systému Si-Zr-O se amorfní vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ během ohřevu v proudícím vzduchu začíná nad teplotou 900 °C nanokrystalizovat a vytváří se kompozitní vrstva *nc t*-ZrO_2/*a*-SiO_2. Tato vrstva je teplotně stabilní při tepelném cyklování z pokojové teploty až do 1400 °C a zpět k pokojové teplotě. Tvrdost a efektivní Youngův modul pružnosti je konstantním až do 1400 °C při tepelném cyklování 4 h. Vrstva $Si_{31}Zr_5O_{64}$ žíhána v proudícím vzduchu až do teploty T_a=1400°C tak dobře chrání pokrytý substrát proti jeho oxidaci.

Poslední část této práce je zaměřena na zvýšení depoziční rychlosti kombinací procesů reaktivního naprašování a napařování z nataveného terče magnetronu. Tímto kombinovaným procesem byly připraveny velmi vysokou depoziční rychlostí (až 814 nm/min) transparentní amorfní SiO_2 vrstvy s nízkým obsahem (<3 at.%) Zr. Tyto vrstvy byly připraveny v přechodové oblasti reaktivního magnetonového naprašování, která byla regulována na konstantní cirkulující výkon P_C=0,1 kW.

Annotation

Materials of thin films with good mechanical properties, high thermal stability and oxidation resistant are very perspective for advanced industry requiring higher effectivity process and in most cases consequently require higher temperature of operation. These conditions fulfil thin films systems Al-Ti-O and Si-Zr-O prepared and systematically investigated in this dissertation thesis.

The main aim of this dissertation thesis was investigation of influence of temperature (up to 1700°C) on structure and mechanical properties of annealed of films Al-Ti-O and Si-Zr-O prepared by reactive magnetron sputtering. It was proofed, that nanocrystalline films Al-Ti-O with metastable cubic phase γ-Al_2O_3 transforms to the mixture of phases *r*-TiO_2 + α-Al_2O_3 during heating above 1000°C and this transformation limits thermal stability of Al-Ti-O films. Amorphous film $Si_{31}Zr_5O_{64}$ of system Si-Zr-O during heating in flowing air creates nanocrystalline grains above 900 °C and is formed composite film *nc* t-ZrO_2/a-SiO_2. This film is thermal stability during thermal cycling from room temperature up to 1400°C and back to the room temperature. Hardness and efective Youngs modulus of elasticity is constant up to 1400°C during thermal cycling 4 hours. The film $Si_{31}Zr_5O_{64}$ annealed in flowing air up to temperature T_a=1400°C so good saves coated substrate against its oxidation.

The last part of this dissertation thesis is high deposition rate-oriented by combination of proces sof reactive sputtering and evaporation from molten target. With this combined process were prepared with very high deposition rate (up 814 nm/min) transparent amorphous SiO_2 films with low content (<3 at.%) Zr. These films were prepared in transition mode of reactive magnetron sputtering, which was controlled by constant circulating power P_C=0.1 kW.

Evidenční list

Souhlasím s tím, aby moje dizertační práce byla půjčována k prezenčnímu studiu v Univerzitní knihovně ZČU v Plzni.

Datum: Podpis:

Uživatel stvrzuje svým podpisem, že tuto dizertační práci použil ke studijním účelům a prohlašuje, že ji uvede mezi použitými prameny.

Jméno	Fakulta/katedra	Datum	Podpis