MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ ELEKTRONIKY

Bakalářská práce

BRNO 2015 STANISLAVA DEBNÁROVÁ

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ ELEKTRONIKY

Příprava vrstev typu Mo_2BC pomocí pulzního magnetronového naprašování a jejich analýza

Bakalářská práce

Stanislava Debnárová

Vedoucí práce: Mgr. Pavel Souček, Ph.D. **Brno 2015**

Bibliografický záznam

Autor:	Stanislava Debnárová Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav fyzikální elektroniky
Název práce:	Příprava vrstev typu Mo_2BC pomocí pulzního magnetronového naprašování a jejich analýza
Studijní program:	Aplikovaná fyzika
Studijní obor:	Nanotechnologie
Vedoucí práce:	Mgr. Pavel Souček, Ph.D.
Akademický rok:	2014/2015
Počet stran:	xi + 44
Klíčová slova:	Magnetronové naprašování; tenké vrstvy; Mo_2BC

Bibliografický záznam

Autor:	Stanislava Debnárová Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav fyzikální elektroniky
Názov práce:	Príprava vrstiev typu Mo_2BC pomocou pulzného magnetrónového naprašovania a ich analýza
Študijný program:	Aplikovaná fyzika
Študijný odbor:	Nanotechnologie
Vedúci práce:	Mgr. Pavel Souček, Ph.D.
Akademický rok:	2014/2015
Počet strán:	xi + 44
Kľúčové slová:	Magnetrónové naprašovanie; tenké vrstvy; Mo_2BC

Bibliographic Entry

Author:	Stanislava Debnárová Faculty of Science, Masaryk University Department of Physical Electronics
Title of Thesis:	Preparation of Mo_2BC type thin films by pulsed magnetron sputtering and their analysis
Degree Programme:	Applied physics
Field of Study:	Nanotechnology
Supervisor:	Mgr. Pavel Souček, Ph.D.
Academic Year:	2014/2015
Number of Pages:	xi + 44
Keywords:	Magnetron sputtering; thin films; Mo_2BC

Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou a diagnostikou Mo_2BC vrstev, připravených magnetronovým naprašováním ze tří terčů. Bylo použito pulzně buzené plazma, které zvyšovalo počet iontů dopadajících na substrát, čímž se snížila teplota potřebná pro tvorbu krystalických vrstev. V práci se hledají optimální podmínky pro depozici vzhledem k maximalizaci toku iontů na substrát a stabilitě procesu. Při těchto podmínkách se zkoumá vliv předpětí a vyhřívání substrátu na složení a vlastnosti vrstev. Pomocí rentgenové difrakce se zkoumá krystalová struktura připravených vrstev. Metodou EDX se určuje vliv předpětí na chemické složení. Rozdíly mezi strukturou povrchu krystalických a amorfních vrstev se zkoumají elektronovým rastrovacím mikroskopem. Také se zkoumá vliv zvýšené teploty a použitého předpětí na mechanické vlastnosti vrstev.

Po nalezení optimálních depozičních podmínek se nám podařilo vytvořit krystalické Mo_2BC vrstvy při teplotě 550°C, ale i bez vyhřívání substrátu jen s využitím předpětí, což bylo konečným cílem této práce. Vrstvy vykazují o něco horší mechanické vlastnosti než udává literatura. Tyto nedostatky jsou způsobeny nesprávnou stechiometrií vrstvy, jejíž určení bylo problematické.

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá prípravou a diagnostikou Mo_2BC vrstiev, pripravených magnetrónovým naprašovaním z troch terčov. Bola použitá plazma budená pulzmi, ktorá zvyšovala počet iónov dopadajúcich na substrát, čím sa znížila teplota potrebná na tvorbu kryštalických vrstiev. V práci sa hľadajú optimálne podmienky na depozíciu vzhľadom k maximalizácii toku iónov na substrát a stabilitu procesu. Pri týchto podmienkach sa skúma vplyv predpätia a vyhrievania substrátu na zloženie a vlastnosti vrstiev. Pomocou röntgenovej difrakcie sa skúma kryštálová štruktúra pripravených vrstiev. Metódou EDX sa určuje vplyv predpätia na chemické zloženie. Rozdiely medzi štruktúrou povrchu kryštalických a amorfných vrstiev sa skúmajú elektrónovým rastrovacím mikroskopom. Taktiež sa skúma vplyv zvýšenej teploty a použitého predpätia na mechanické vlastnosti vrstiev.

Po nájdení optimálnych depozičných podmienok sa nám podarilo vytvoriť kryštalické Mo_2BC vrstvy pri teplote 550°C, ale aj bez vyhrievania substrátu len s využitím predpätia, čo bolo konečným cieľom tejto práce. Vrstvy vykazujú o niečo horšie mechanické vlastnosti ako udáva literatúra. Tieto nedostatky sú spôsobené nesprávnou stechiometriou vrstvy, ktorej určenie bolo problematické.

Abstract

This work concentrates on the preparation and diagnosis of Mo_2BC thin films prepared by simultaneous magnetron sputtering from three targets. Pusled DC plasma was used, which increased the number of ions impacting on the substrate. That reduced the temperature required for the formation of crystalline coatings. In this work, the optimal deposition conditions with focus on the ion flux to the substrate and the stability of the process are sought. Under these conditions, we examine the effect of bias voltage and the heating of the substrate on the composition and properties of the coatings. Using X-ray diffraction, we examine the crystalline structure of prepared thin films. EDX was used to determine the influence of the bias on the chemical composition. The differences between the structure of the surface structure of a crystalline and an amorphous coating are examined by scanning electron microscopy. We also examine the effect of increased temperature and applied bias on the mechanical properties of the coatings.

After finding the optimal deposition conditions, we have managed to prepare a crystalline Mo_2BC coating at 550°C, but also, more importantly, without heating the substrate using only applied bias, which was the ultimate goal of this work. The coatings have slightly worse mechanical properties than those reported in literature. These differences are caused by incorrect stoichiometry of the coatings, which was difficult to determine.

MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Akademický rok: 2014/2015

Ústav: Ústav fyzikální elektroniky

Studentka: Stanislava Debnárová

Program: Aplikovaná fyzika

Obor: Nanotechnologie - aplikovaná fyzika

Ředitel *Ústavu fyzikální elektroniky* PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje bakalářskou práci s tématem:

Téma práce: Příprava vrstevy typu Mo2BC pomocí pulzního magnetronového naprašování a jejich analýza

Téma práce anglicky: Preparation of Mo2BC type thin films by pulsed magnetron sputtering and their analysis

Oficiální zadání:
Tématem této práce je pomocí současného magnetronového naprašování ze 3 terčů připravit krystalické vrstvy typu Mo2BC. Standardně se tento materiál připravuje stejnosměrným naprašováním za vysoké teploty, hlavním cílem práce je snížit teplotu nutnou pro krystalizaci vrstev zvýšením iontového bombardu vrstev, kterého dosáhneme pulzním buzením plazmatu.

Jazyk závěrečné práce: čeština

Vedoucí práce: Mgr. Pavel Souček, Ph.D.

Konzultant: doc. Mgr. Petr Vašina, Ph.D.

Datum zadání práce: 21. 5. 2014

V Brně dne: 25. 3. 2015

Souhlasím se zadáním (podpis, datum):

.....	.....	.....
Stanislava Debnárová	Mgr. Pavel Souček, Ph.D.	prof. RNDr. Mirko Černák, CSc.
studentka	**vedoucí práce**	**ředitel Ústavu fyzikální elektroniky**

Poďakovanie

Na tomto mieste by som sa chcela poďakovať svojmu vedúcemu Mgr. Pavlovi Součkovi, Ph.D., za pomoc, trpezlivosť a venovaný čas. Ďalej by som rada poďakovala doc. Mgr. Petrovi Vašinovi, Ph.D. za cenné pripomienky a nápady. Taktiež by som chcela poďakovať doc. RNDr. Vilme Buršíkovej, Ph.D. za meranie a vyhodnotenie mechanických vlastností vrstiev.

Veľká vďaka patrí tiež mojim rodičom a bratovi za ich podporu a dôveru, ktorú do mňa vložili.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji bakalářskou práci vypracovala samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Brno 15. května 2015 .....

Stanislava Debnárová

Obsah

Úvod ..... **xi**

Kapitola 1. Teoretická časť **1**
1.1 Magnetrónové naprašovanie 1
1.1.1 Plazma 1
1.1.2 Rozprašovanie terča 3
1.1.3 Transport atómov 4
1.1.4 Tvorba vrstvy 4
1.1.5 Vplyv teploty a tlaku na štruktúru vrstvy 6
1.2 Mo_2BC vrstvy 7
1.3 Použité diagnostické metódy 9
1.3.1 Rastrovacia elektrónová mikroskopia 9
1.3.2 Energiovo disperzný röntgenový spektrometer (EDX) 10
1.3.3 Nanoindentácia 11
1.3.4 Röntgenová difrakcia 11

Kapitola 2. Experimentálna časť **13**
2.1 Popis aparatúry 13
2.2 Postup depozície 15
2.3 Diagnostika depozície 16
2.3.1 Tok iónov 16
2.3.2 Stabilita depozičného procesu 24
2.3.3 Diagnostika depozície - záver 28
2.4 Depozícia vrstiev 29
2.4.1 RTG difrakcia 29
2.4.2 Rozprašovanie vzorky 32
2.4.3 EDX - Zloženie vrstiev 34
2.4.4 Štruktúra povrchu vzoriek 34
2.4.5 Meranie mechanických vlastností 37

Záver **42**

Seznam použité literatury **43**

Úvod

Na ochranu nástrojov sa často používajú rôzne tenké vrstvy, ktoré zlepšujú ich výkonnosť a životnosť. Často využívané sú napríklad keramické vrstvy s veľkou tuhosťou a tvrdosťou. Tieto vrstvy sa ale vyznačujú krehkosťou, ktorá spôsobuje tvorbu a šírenie prasklín. Aby sa zabránilo týmto nežiaducim vlastnostiam, materiál ochrannej vrstvy by mal okrem tuhosti a tvrdosti vykazovať aj dostatočnú kujnosť [1].

Kombinácia vysokej tuhosti a dostatočnej kujnosti je nezvyčajná, ale nedávno bola objavená pri nanolaminátoch. Pomocou výpočtov bolo zistené, že tieto vlastnosti má aj nanolaminát Mo_2BC. Tenká vrstva Mo_2BC už bola nanesená na Al_2O_3 substrát pomocou megnetrónového naprašovania z troch terčov s jednosmerným prúdom. Depozície boli vykonané pre rôzne teploty substrátu. Kryštalická vrstva bola vytvorená pri teplote substrátu približne 900°C [1].

Takto vysoká teplota výrazne obmedzuje voľbu substrátu. Napr. v oceli pri teplote 500 – 550°C nastáva popúšťanie, ktoré mení jej vlastnosti. Pri magnetrónovom naprašovaní sa energia vrstve môže dodať buď vyhrievaním substrátu alebo zvýšením toku a energie dopadajúcich iónov. Pri zvýšení toku iónov pomocou plazmy budenej pulzmi vysokého výkonu sa teplotu substrátu pre depozíciu kryštalickej vrstvy podarilo znížiť na 480°C [2]. Táto metóda je ale značne náročná, čo môže predstavovať problém pri prípadných priemyslových aplikáciach. Depozícia Mo_2BC vrstvy pomocou jednosmerných pulzov by mohla celý proces zjednodušiť a zároveň zachovať teplotu substrátu potrebnú na tvorbu kryštalických vrstiev v dostatočne nízkych hodnotách.

Kapitola 1

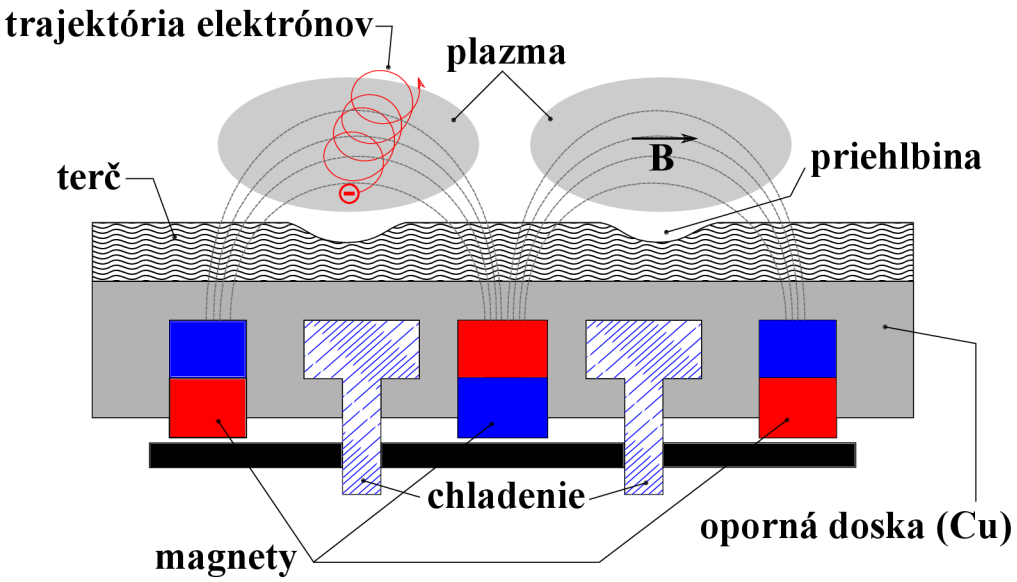
Teoretická časť

1.1 Magnetrónové naprašovanie

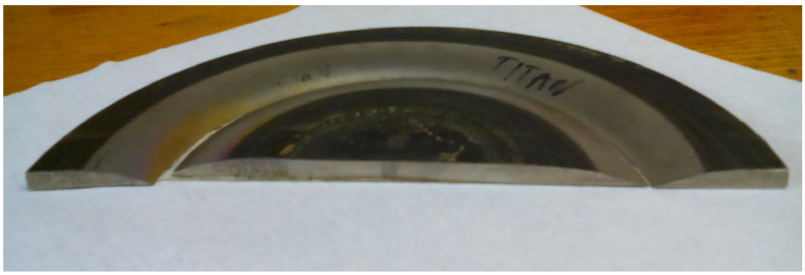
Magnetrónové naprašovanie je jedným z najpoužívanejších spôsobov nanášania tenkých vrstiev. Jedná sa o PVD proces (physical vapour deposition - fyzikálna depozícia z plynnej fázy). PVD techniky sú založené na adsorbcii atómov na povrch látky. Tým sa vytvára nová povrchová vrstva, ktorá môže výrazne ovplyvniť vlastnosti materiálu. Je to technika atomárnej povahy, ak prebehne chemická reakcia, tak len na povrchu. Okrem magnetrónového naprašovania k PVD technikám patrí napríklad naparovanie [3].

1.1.1 Plazma

Plazma je makroskopicky neutrálna látka obsahujúca veľké množstvo neutrálov a určité percento interagujúcich voľných elektrónov a ionizovaných atómov alebo molekúl. Častice s elektrickým nábojom vykazujú kolektívne správanie vďaka Coulombovým silám ďalekého dosahu. Keď sa molekulárnemu plynu dodá dostatočná energia, nastáva jeho disociácia na atómy. Táto energia musí byť väčšia ako väzbová energia molekuly. Ak sa takto disociovanému alebo atomárnemu plynu dodá energia väčšia ako väzbová energia elektrónu v atóme, nastáva ionizácia. Elektrón sa odtrhne a zanecháva kladný ión, čím vzniká plazma. Tvorba plazmy a jej vlastnosti sa líšia v závislosti na spôsobe dodávania energie. Zahrievaním sa zvyšuje kinetická energia plynu a vzniká plazma v tepelnej rovnováhe. Elektróny, ióny a neutrálne častice majú rovnakú energiu. Pri nízkych teplotách je možné dosiahnuť ionizáciu rôznymi procesmi, napr. fotoionizáciou alebo elektrickým výbojom. Pri fotoionizácii sa energia dodáva absorpciou žiarenia a pri elektrickom výboji použitím elektrického poľa, ktoré vytvára a urýchľuje voľné elektróny. Tieto elektróny následne narážajú do neutrálnych atómov a ionizujú ich. Takto vytvorená plazma nie je v tepelnej rovnováhe. Energia elektrónov je v nízkoteplotnej plazme podstatne vyššia ako energia iónov a neutrálnych častíc [4].



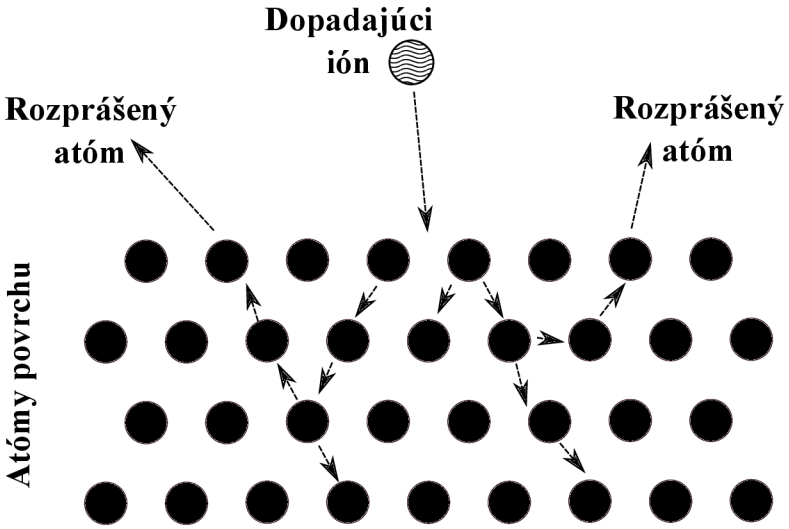
Obr. 1.1: Schéma prierezu magnetrónovým terčom.



Obr. 1.2: Prierez terča po určitej dobe používania s vytvorenou priehlbinou (racetrack).

Plazma sa v magnetrónovom naprašovaní využíva ako zdroj iónov s vysokou energiou. Ióny sú urýchlené elektrickým poľom v plazme a bombardujú katódu (terč). Tým sa materiál terča odprašuje. Typicky sa používajú inertné plyny ako argón, neón, kryptón alebo xenón. Ak sa k inertným plynom pridá reaktívny plyn ako dusík alebo kyslík, dochádza k reaktívnemu naprašovaniu. Tieto plyny chemicky reagujú s povrchom komory, terčov a substrátu, zabudujú sa do vrstvy a tvoria nitridy alebo oxidy. Plazma v magnetróne je, podobne ako iné laboratórne plazmy, studená a slabo ionizovaná. Na jeden ión tak pripadá 100 až 10 000 neutrálnych častíc [3].

Výboj horí medzi katódou a anódou. Katódu zvyčajne tvorí rozprašovaný terč a anódou je celá komora, ktorá je kvôli bezpečnosti uzemnená. Napätie potrebné na zapálenie a udržanie výboja sa pohybuje v hodnotách stoviek až tisícok voltov. Napätie urýchľuje elektróny, ktoré sa potom zrážajú s atómami plynu a ionizujú ich. Vzniknuté kladné ióny sú taktiež urýchľované elektrickým napätím smerom ku katóde. Keďže hmotnosti iónov sú rádovo vyššie ako hmotnosť elektrónu, magnetické pole ich dráhy zakrivuje len slabo [3].



Obr. 1.3: Rozprašovanie terča.

Na obrázku 1.1 je znázornená schéma magnetrónového terča. Aby sa pri nízkych tlakoch zvýšila hustota plazmy, tj. hustota voľných elektrónov a iónov, je potrebné predĺžiť dráhu elektrónov v plazme. To je možné dosiahnuť pridaním magnetického poľa, vďaka ktorému sa elektróny budú pohybovať po skrutkovici. Tým sa zvýši pravdepodobnosť zrážky a následnej ionizácie. V magnetróne sa magnetické pole vytvára pomocou permanentných magnetov rozmiestnených pod terčom. Takto vytvorené pole nie je homogénne na celej ploche terča. To spôsobuje, že aj hustota plazmy sa mení v závislosti na polohe. V miestach s vyššou hustotou plazmy sa terč odprašuje rýchlejšie a vzniká priehlbina (racetrack). Na obrázku 1.2 vidíme prierez terča s takto vytvorenou priehlbinou.

1.1.2 Rozprašovanie terča

Rozprašovanie je spôsobené nárazmi urýchlených iónov do atómov terča. Najprv ión plynu narazí do jedného alebo dvoch atómov substrátu. Tým im predá časť svojej kinetickej energie. Tá sa potom pomocou ďalších zrážok rozdelí medzi ďalšími časticami substrátu a vznikne kolízna kaskáda ako na obrázku 1.3. Niektoré atómy terča sú emitované z povrchu. Ich počet závisí na energii dopadajúceho iónu a na vlastnostiach substrátu (väzbová energia a hmotnosť atómov). Je definovaný výťažok rozprašovania Y ako podiel počtu rozprášených častíc ku počtu dopadajúcich častíc.

Pri energiách menších ako 40 eV je výťažok veľmi malý. S rastúcou energiou potom rastie, ale pri energiách vyšších ako 10 keV opäť klesá [3]. To je spôsobené tým, že ión s vysokou energiou prenikne hlboko pod povrch skôr, než spustí kolíznu kaskádu. Pravdepodobnosť, že nejaký atóm opustí povrch je veľmi malá. Pri magnetrónovom naprašovaní sa energia iónov zvyčajne pohybuje medzi 50 až 1000 eV [3].

1.1.3 Transport atómov

Transport rozprášených atómov z terča na substrát je ovplyvnený počtom zrážok počas presunu. Ten závisí na tlaku v komore a na vzdialenosti, ktorú musí atóm prejsť. Rozlišujeme dva základné typy transportu: balistický a difúzny.

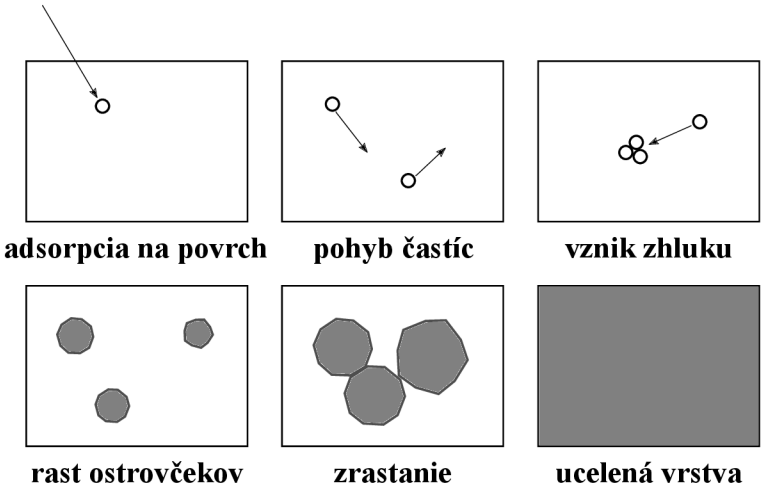
Balistický transport nastáva pri nízkych tlakoch (typicky menších ako 0,1 Pa). Vtedy je stredná voľná dráha atómov porovnateľná so vzdialenosťou, ktorú musí atóm prejsť. Počet zrážok je tak zanedbateľný a atóm nestráca svoju kinetickú energiu. Pohybuje sa po priamych dráhach medzi terčom a substrátom. Atóm s vysokou energiou sa implantuje do vrchných vrstiev rastúcej vrstvy. Tak vzniká vrstva s dobrou adhéziou, veľkou hustotou, kompresným napätím a malou veľkosťou zŕn. Pri balistickom transporte môžu vznikať defekty alebo lokálne rekryštalizácie. Týmto procesom sa dajú vytvoriť aj vrstvy, ktoré nie sú termálne stabilné.

Difúzny transport nastáva pri vyšších tlakoch. Stredná voľná dráha je menšia ako vzdialenosť terča a substrátu. Počet zrážok s atómami plynu je vysoký, atóm svoju kinetickú energiu odovzdáva okolitému plynu. Tým sa znižuje energia atómu a zvyšuje energia plynu, až kým nie sú v rovnováhe. Tento efekt sa nazýva termalizácia. Termalizovaná depozícia je podobná depozícii vyparovaním. V porovnaní s balistickým transportom je veľkosť zŕn väčšia a napätie je tenzné [3].

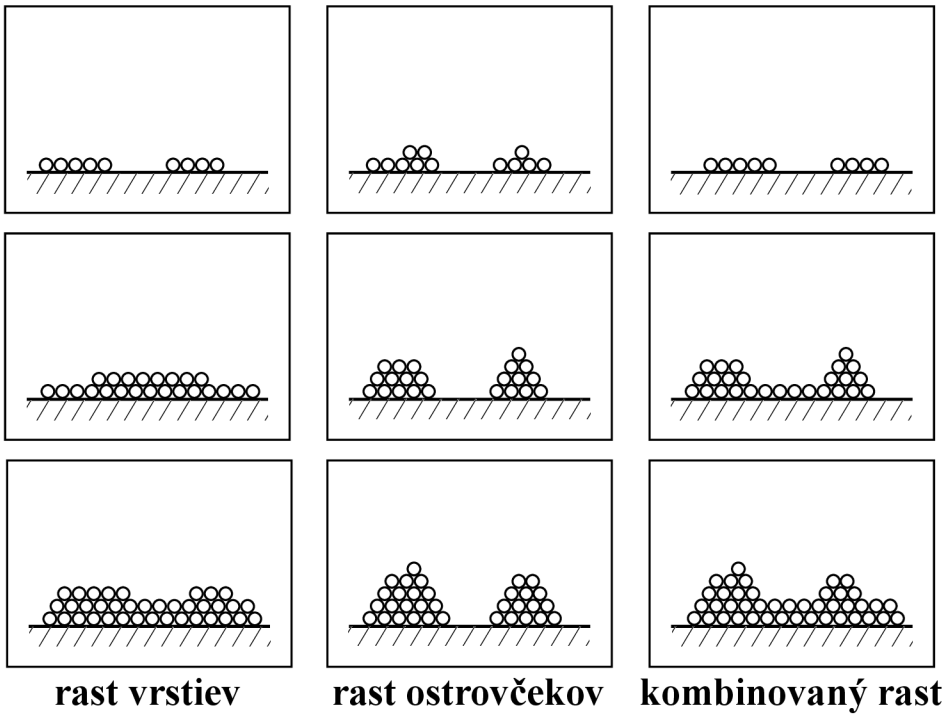
1.1.4 Tvorba vrstvy

Deponovaná vrstva vzniká postupnou kondenzáciou častíc na substráte. Tento proces je zložený z niekoľkých fáz. Prvá sa nazýva nukleácia, je to adsorpcia dopadajúcich častíc na povrch substrátu, ich migrácia po povrchu a zoskupovanie do zhlukov. Sily udržujúce časticu na povrchu závisia od vlastností substrátu, pričom nie sú dostatočne silné na to, aby ju udržali na mieste. Pohybujúce sa častice sa spájajú s ďalšími, čím sa zmenšuje ich pohyblivosť. Zhluky častíc sú stabilnejšie ako samostatné častice. Nasleduje fáza rastu ostrovčekov. Prestávajú vznikať nové zhluky. Častice sa pripájajú k už vzniknutým ostrovčekom, čím zväčšujú ich rozmery. Tým postupne dochádza k ich zrastaniu, až kým nevznikne ucelená vrstva [5]. Tento proces vidíme na obrázku 1.4.

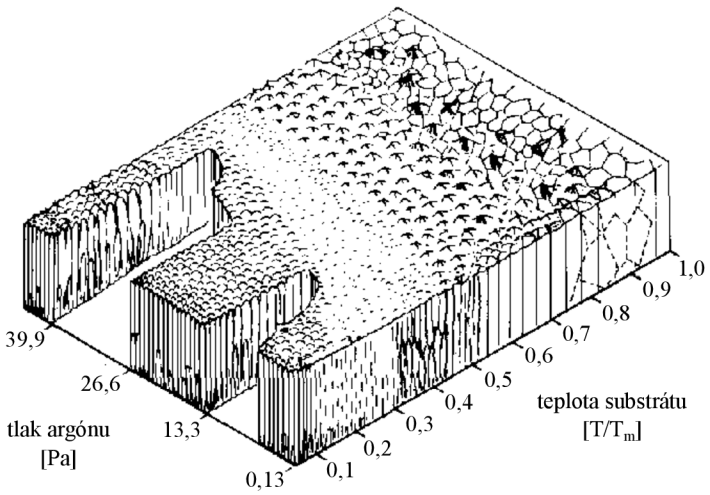
V závislosti od síl pôsobiacich medzi deponovanými časticami navzájom a deponovanými časticami a substrátom rozlišujeme tri rôzne základné módy rastu vrstiev, zobrazené na obrázku 1.5. Ak sú atómy deponovaného materiálu priťahované silnejšie k substrátu ako k sebe vzájomne, nastáva rast vrstiev (Frank-van der Merwe mód). V opačnom prípade, keď sú príťažlivé sily medzi atómami deponovaného materiálu silnejšie, nastáva rast ostrovčekov (Volmer-Weber). Prechodným módom je kombinovaný rast (Stranski-Krastanov). Po vytvorení niekoľkých monovrstiev systém prechádza do ostrovčekového módu [6].



Obr. 1.4: Proces tvorby vrstvy.



Obr. 1.5: Depozičné módy.



Obr. 1.6: Thorntonov model [7].

1.1.5 Vplyv teploty a tlaku na štruktúru vrstvy

Teplota a tlak ovplyvňujúce energiu dopadajúcich a adsorbovaných atómov sú dôležité faktory, ktoré ovplyvňujú morfológiu naprášenej vrstvy. Tento vplyv popisuje pre čisté kovy tzv. Thorntonov model [7], zobrazený na obrázku 1.6. Teplota je vyjadrená ako T/T_m, kde T_m je teplota topenia naprašovanej látky. Je možné pozorovať niekoľko fáz.

Pre $T/T_m < 0,1$ je mobilita adsorbovaných atómov veľmi malá. Zárodky zŕn rastú v smere toku atómov. Vyskytuje sa tu výrazné tienenie medzi zrnami, tvoria sa kónické kryštály. Zrná sú oddelené medzerami, čo znižuje priemernú hustotu a priečnu pevnosť vrstvy. Pri vysokých tlakoch sa táto štruktúra vyskytuje aj pri vyšších teplotách T/T_m. Pracovný plyn má vyššiu hustotu, čím sa zvyšuje počet zrážok častíc plynu a rozprašovaného materiálu. Častice materiálu tak stratia veľkú časť svojej kinetickej energie, čo obmedzuje ich mobilitu po adsorpcii.

Pri $T/T_m = 0,1 - 0,3$ sa prejavuje autodifúzia. Vrstvy sú zložené z hustého usporiadania vláknitých zŕn. Tieto vrstvy majú silnú priečnu pevnosť. Pre $T/T_m = 0,3 - 0,5$ je pohyblivosť po povrchu ešte väčšia, čo umožňuje migráciu hraníc zŕn a rekryštalizáciu. Tvoria sa stĺpcovité zrná, ktoré sa tiahnu cez celú hrúbku vrstvy. Pri týchto teplotách je vplyv tlaku pracovného plynu malý, lebo poklesla adsorpcia na povrch. Pri $T/T_m = 0,5 - 0,75$ je povrch hladký. Pre veľmi vysoké teploty $T/T_m \approx 0,75$ sú vrcholy zŕn ploché a hranice zŕn ryhované [7].

1.2 Mo_2BC vrstvy

V priemysle sa na ochranu rezných nástrojov používajú keramické vrstvy s veľkou tuhosťou a tvrdosťou, napr. TiAlN, Al_2O_3, c-BN. Tieto vrstvy často bývajú krehké, čo spôsobuje tvorbu a šírenie prasklín. To negatívne ovplyvňuje výkonnosť a životnosť nástroja [1]. Aby sa predišlo tvorbe prasklín, materiál ochrannej vrstvy by mal vykazovať veľkú tuhosť a zároveň dostatočnú kujnosť. Pomer modulu objemovej pružnosti a modulu pružnosti v šmyku (B/G) je mierou deformačných vlastností. Pre B/G menší ako 1,75 sú materiály krehké a pre B/G väčší ako 1,75 sú materiály kujné [1].

Materiál	B (GPa)	B/G
TiN	295	1,39
$Ti_{0,25}Al_{0,75}N$	178	1,44
c-BN	376	0,98
TiB2	238	0,99
Mo_2BC	324	1,72

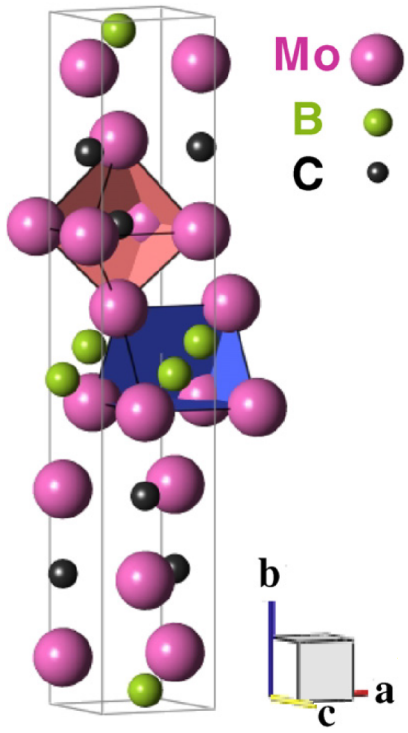
Tabuľka 1.1: Porovnanie vlastností materiálov často používaných na ochranné vrstvy a Mo_2BC (B - objemový modul pružnosti, G - modul pružnosti v šmyku) [1].

Potrebná kombinácia vysokej tuhosti a dostatočnej kujnosti je nezvyčajná. Nedávno ale bola objavená pri nanolaminátoch, ako napríklad tzv. MAX fázy (M: prechodný kov, A: prvok skupiny 13–15A, X: uhlík alebo dusík). Nanolamináty zvyčajne vykazujú striedajúce sa vysoké a nízke hustoty elektrónov v elementárnej bunke.

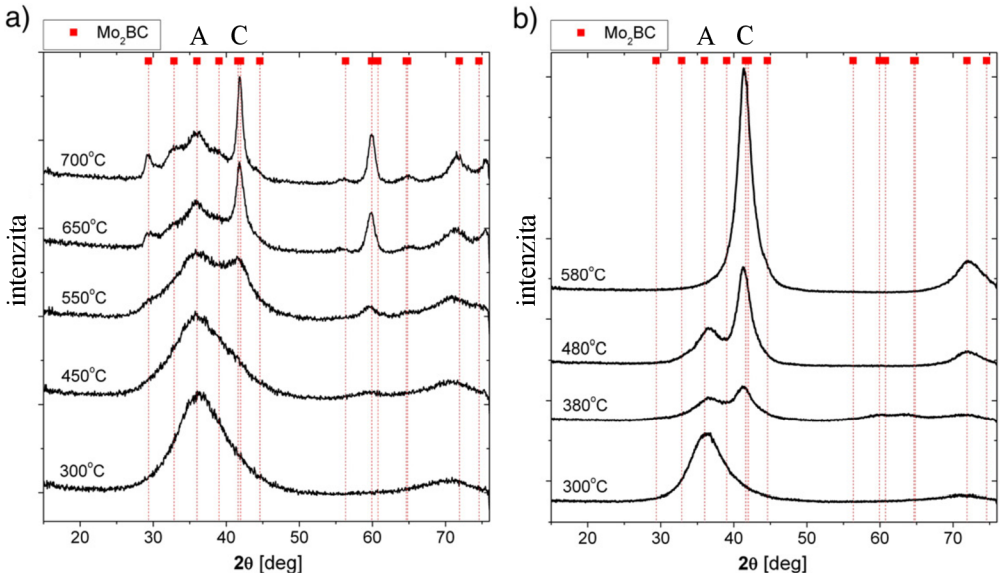
Nanolaminát Mo_2BC má ortorombickú elementárnu bunku s veľkým pomerom strán $b/a = 5,6$ [1]. Je zobrazená na obrázku 1.7. Štruktúra je podobná MAX fázam, ale priemerná väzobná energia je vyššia, čo znamená väčšie moduly objemovej pružnosti a moduly pružnosti v šmyku. Vďaka tomu sa očakáva dobrá tepelná stabilita. V tabuľke 1.1 vidíme vlastnosti materiálov často používaných na ochranné vrstvy a ich porovnanie s vypočítanými vlastnosťami Mo_2BC. Tvrdosť Mo_2BC by podľa výpočtov mala byť 29 GPa. Stabilita pri interakcii s kyslíkom a inými látkami sa ešte skúma [1].

Tenká vrstva Mo_2BC už bola nanesená na Al_2O_3 substrát pomocou magnetrónového naprašovania s jednosmerným prúdom. Depozícia prebehla v komore s ultra vysokým vákuom a argónovej atmosfére s tlakom 0,27 Pa. Boli použité tri terče s hustotami výkonov Mo: 2 W cm^{-2}; B_4C: 2,8 W cm^{-2}; C: 6,1 W cm^{-2}. Depozície boli vykonané pre rôzne teploty substrátu. Čisto kryštalická vrstva bola vytvorená pri teplote substrátu približne 900°C, výrazný kryštalický peak bol pozorovaný od teploty 650°C [1].

Táto teplota výrazne obmedzuje voľbu substrátu. Napr. v oceli pri teplote 500 - 550°C nastáva popúšťanie, ktoré mení jej vlastnosti. Pri magnetrónovom naprašovaní budenom pulzmi vysokého výkonu sa teplotu substrátu pre depozíciu kryštalickej vrstvy podarilo znížiť na 480°C. Dodávanie energie pulzmi vysokého výkonu vytvára plazmu s veľkou hustotou a výrazne zvyšuje ionizáciu plazmy. Vrstva bola nanesená na Si substrát. Depozícia prebehla v komore s ultra vysokým vákuom a argónovej atmosfére s tlakom 0,35 Pa.



Obr. 1.7: Elementárna bunka Mo_2BC [1].



Obr. 1.8: Výsledky XRD pre rôzne teploty: a) jednosmerný prúd, b) pulzy vysokého výkonu (A - amorfný, C - kryštalický vrchol) [2].

Rozprašovaný bol jeden Mo_2BC terč na ktorý bol privedený stredný výkon 6,1 W cm^{-2}. Bol použitý pulz f = 300 Hz, η = 2% [2]. Na obrázku 1.8 je porovnanie závislosti výsledkov röntgenovej difrakcie na teplote pre vrstvy vytvorené jednosmerným prúdom a pulzmi vysokého výkonu.

1.3 Použité diagnostické metódy

1.3.1 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM - scanning electron microscopy) využíva zväzok elektrónov s vysokou energiou emitovaných z elektrónového dela. Tento elektrónový lúč je následne zaostrovaný a usmerňovaný pomocou elektromagnetických šošoviek a apertúr. Lúč je postupne namierený na rôzne body skúmaného povrchu. Tým vzniká rastrovaný obraz vzorky. Keďže hmotnosť elektrónov je malá, je potrebné obmedziť zrážky s časticami plynu, ktoré by spôsobovali rozostrenie elektrónového lúča. Preto je pre SEM nevyhnutné vysoké vákuum. Na obrázku 1.9 je zobrazená zjednodušená schéma.

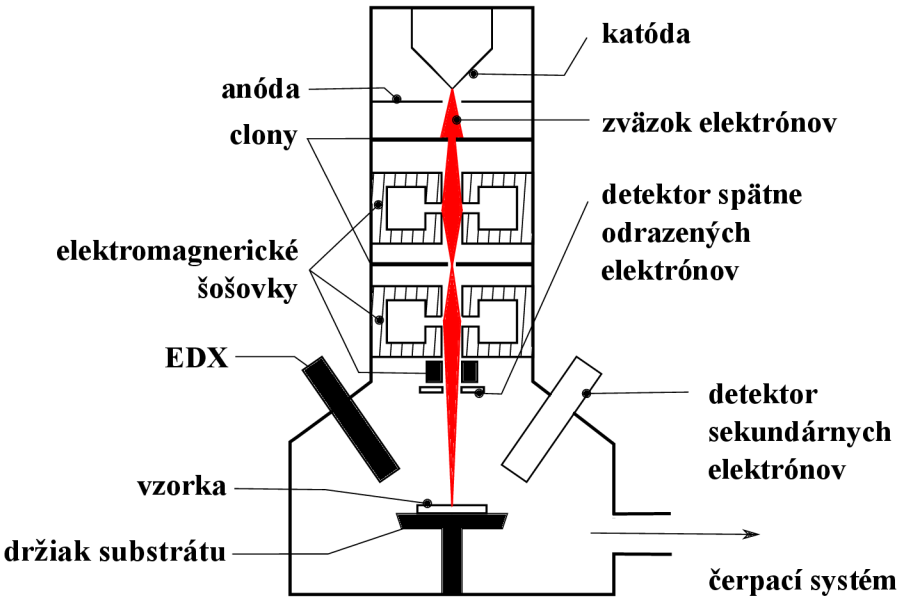
Podľa typu meraných elektrónov rozlišujeme dva základné druhy signálu:

- sekundárne elektróny

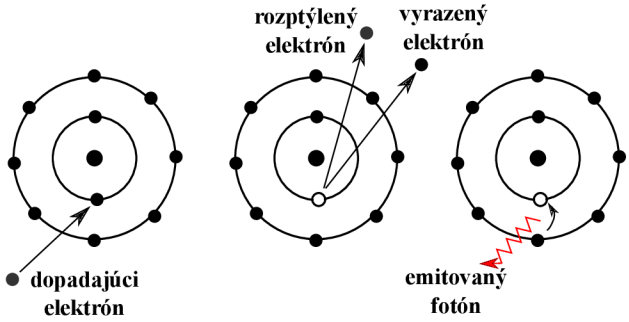
Sekundárne elektróny sú elektróny s malou energiou (menej ako 50 eV) emitované z povrchu neelastickým rozptylom. Ich meraním získame hlavne informácie o topografii vzorky. Ostré hrany emitujú viac elektrónov a sú preto detailnejšie zobrazené. Aby sa zvýšil počet emitovaných elektrónov a aby sa zabránilo nabíjaniu nevodivých častí, nevodivé vzorky musia byť pokovené. Malá energia sekundárnych elektrónov spôsobuje, že vzorku opúšťajú len tie, ktoré sú vytvorené na povrchu. Nezískavame informácie z hlbších vrstiev.

- spätne odrazené elektróny

Elektróny z dopadajúceho zväzku môžu byť spätne odrazené od povrchu. Tieto elektróny majú vysokú energiu. V tomto móde obraz závisí na atómovom čísle vzorky. Čím vyššie je atómové číslo, tým viac elektrónov sa odrazí a oblasť je svetlejšia. Energia spätne odrazených elektrónov je podobná energii dopadajúcich a je vyššia ako energia sekundárnych elektrónov. Vďaka tomu nezískavame informácie len z povrchovej vrstvy, ale aj z väčšej hĺbky skúmanej látky. Prenikanie elektrónov hlbšie do vzorky ale spôsobuje nižšie priestorové rozlíšenie [8].



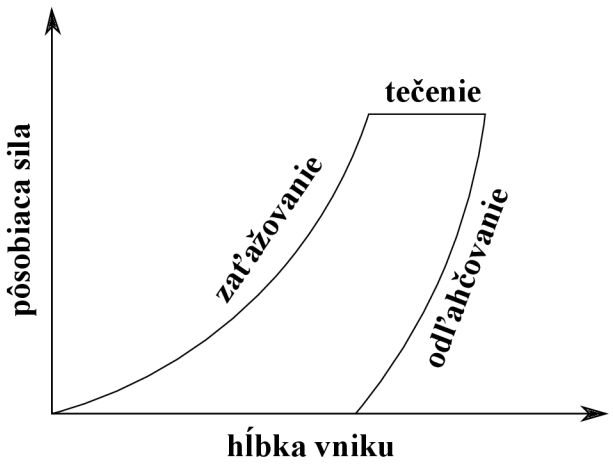
Obr. 1.9: Schéma elektrónového mikroskopu.



Obr. 1.10: Vznik charakteristického žiarenia.

1.3.2 Energiovo disperzný röntgenový spektrometer (EDX)

Na chemickú analýzu v elektrónovom mikroskope sa využíva energiovo disperzný röntgenový spektrometer (EDX - enegry-dispersive X-ray spectrometer). Meria energiu a intenzitu röntgenových lúčov emitovaných z atómov vzorky. Vzorka je ožiarená fokusovaným zväzkom elektrónov z elektrónového dela. Elektróny narážajú do atómov vzorky a vyrážajú elektróny z nižších vrstiev elektrónového obalu (obr. 1.10). Tým vzniká vakancia, ktorá je následne zaplnená elektrónom z vyššej vrstvy. Prebytočná energia môže byť vyžiarená vo forme fotónu. Tak vzniká tzv. charakteristické žiarenie. Energie elektrónov v orbitáloch ako aj energie prechodu medzi jednotlivými hladinami sú presne definované a jedinečné pre daný prvok. Meraním energie emitovaného fotónu je možné určiť z akého atómu bol vyžiarený. Fotóny sú zachytávané polovodičovým detektorom, ktorý meria ich energiu a intenzitu [9].



Obr. 1.11: Deformácia v závislosti na pôsobiacej sile.

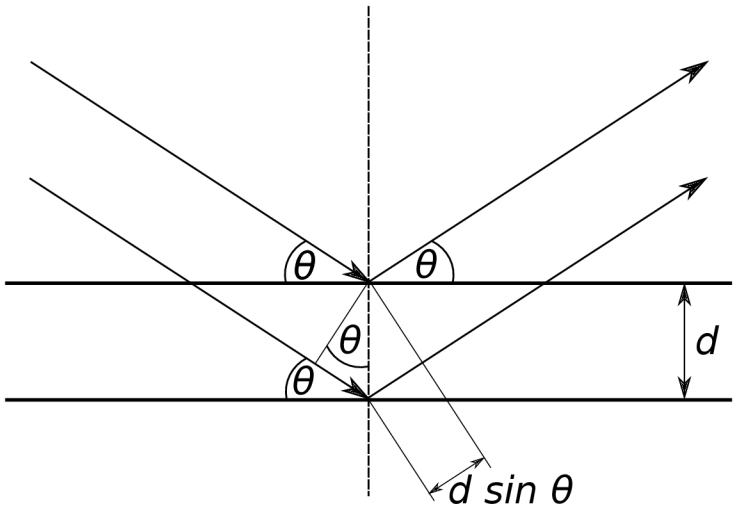
1.3.3 Nanoindentácia

Nanoindenter je zariadenie na meranie mechanických vlastností v mikro- a nanorozmeroch. Merať sa môžu vlastnosti ako tvrdosť, modul pružnosti, parametre deformácie a hĺbka vniku. Používané sily sú rádovo mili alebo mikronewtony, hĺbka vniku je v rozsahu niekoľkých nanometrov až mikrometrov.

Princíp spočíva v pritlačení malého ostrého hrotu na skúmaný povrch. Hrot deformuje povrch a zanechá stopu. Meria sa poloha hrotu v závislosti na pôsobiacej sile (obr. 1.11), alebo deformácia v závislosti na čase. Skúmaný povrch musí byť rovný, hladký a bez nečistôt, ktoré by mohli ovplyvniť výsledky merania. Pri meraní vlastností tenkých vrstiev musí byť hrúbka vrstvy aspoň desaťkrát väčšia ako hĺbka vniku. Inak môžu byť merania ovplyvnené použitým substrátom. Použité hroty môžu mať rôzne tvary a veľkosti v závislosti na meranej veličine a vlastnostiach substrátu [10].

1.3.4 Röntgenová difrakcia

Röntgenová (RTG) difrakcia je metóda na štúdium kryštálovej štruktúry látky. Využíva rozptyl žiarenia na atómoch mriežky. Superpozícia rozptýlených svetelných vĺn z jednotlivých atómov pre viditeľné spektrum vedie na klasický lom svetla. Pri vlnových dĺžkach porovnateľných alebo menších ako mriežková konštanta nastáva difrakcia svetla do rôznych uhlov. Predpokladajme, že dopadajúce lúče sú odrážané od rovnobežných rovín atómov v kryštáli. Uhol dopadu je rovný uhlu odrazu a každá rovina odrazí len časť žiarenia. Difraktované lúče vznikajú, keď odrazené lúče z jednotlivých atómových rovín interferujú konštruktívne. Konštruktívna interferencia nastáva, ak je dráhový rozdiel interferujúcich lúčov celočíselným násobkom vlnovej dĺžky.



Obr. 1.12: Odvodenie Braggovej rovnice.

Túto podmienku popisuje tzv. Braggova rovnica:

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{1.1}$$

kde λ je vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia, d je vzdialenosť susedných rovín atómov, n je celé číslo a θ je uhol dopadu. Na obrázku 1.12 je znázornený spôsob odvodenia Braggovej rovnice [11].

Je nepravdepodobné, že Braggova podmienka bude splnená pre ľubovoľnú orientáciu kryštalografických rovín alebo pre ľubovoľnú vlnovú dĺžku. Preto boli vyvinuté tri hlavné spôsoby merania. Debye-Schererova metóda využíva monochromatické žiarenie difraktujúce na polykryštalickom materiáli. V polykryštalických materiáloch sú rovnomerne rozmiestnené kryštály všetkých orientácií. Difrakcia nastáva len pre tie, pre ktoré je splnená Braggova podmienka. Pri Laueho metóde je monokryštál ožarovaný polychomatickým žiarením. Ďalšou možnosťou je použitie monochromatického žiarenia na monokryštáli. Táto technika umožňuje určenie štruktúry a orientácie minerálov a iných kryštalických látok. Kombinácia polychromatického žiarenia a polykryštalickej látky vytvára príliš veľké množstvo difrakcii, takže sa v praxi nevyužíva.

Klasický RTG difraktometer sa skladá z troch základných častí: zdroja röntgenového žiarenia, goniometra na presný pohyb zdroja, vzorky a detektora žiarenia [12].

Kapitola 2

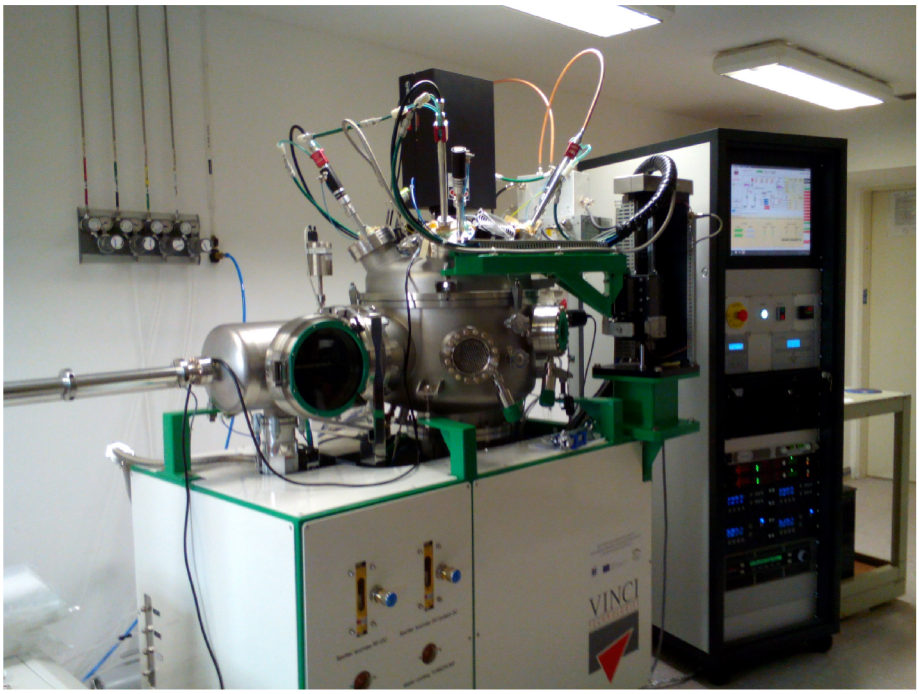
Experimentálna časť

2.1 Popis aparatúry

Experiment prebiehal v magnetróne na mieru vyrobenom francúzskou firmou Vinci Technologies, ktorý je na obrázku 2.1. Komora má tvar valca s priemerom 50 cm a výškou 50 cm. Nachádzajú sa v nej 4 vodou chladené kruhové terče s priemerom 3 palce (7,6 cm), z ktorých sa materiály môžu rozprašovať postupne alebo súčasne. Terče môžu byť napájané 2 jednosmernými, 2 vysokofrekvenčnými a jedným pulzným jednosmerným generátorom. Držiak na substrát je kruhový s priemerom 6 palcov (15,2 cm). Vzdialenosť držiaka substrátu od terčov je 28 cm. Držiak môže rotovať, byť vyhrievaný a môže naň byť privedené jednosmerné alebo vysokofrekvenčné predpätie. V komore sa nachádzajú otočné clony, ktoré zakrývajú terče a substrát mimo depozície, aby sa zamedzilo ich znečisteniu. Vkladanie vzoriek do komory bez narušenia vákua umožňuje load lock. Vákuum v komore aj load locku vytvárajú kombinácie scroll a turbomolekulárnych vývev. Medzný tlak v komore je rádovo 10^{-5} Pa. Tlak monitorujú kapacitné manometre. Pomocou hmotnostných prietokometrov sa do komory privádzajú plyny. Zariadenie je vybavené integrovaným in-situ monitorom pnutia vo vrstve.

Všetky parametre depozície (tlak, prietok plynu, napätia na terčoch a substráte, rotácia a vyhrievanie substrátu, atd.) je možné riadiť počítačom, pomocou programu firmy Vinci Technologies. Od vloženia substrátu do komory až po koniec procesu je možné depozíciu riadiť manuálnym nastavovaním hodnôt, alebo tzv. receptom. Je to súbor dopredu pripravených krokov, ktoré systém automaticky vykoná. Na obrázku 2.2 vidíme skrátený príklad takéhoto receptu.

V recepte na obrázku 2.2 sa ako prvý krok zapne prietok plynu a nastaví sa na hodnotu 15 sccm (štandardný kubický centimeter za minútu). Je potrebné špecifikovať dĺžku trvania kroku a čas do začatia nasledujúceho. O 10 s sa zapne kontrola tlaku v komore. Pred začatím depozície bude 0,3 Pa. Prietok plynu a kontrola tlaku budú zapnuté až do konca depozície. Teraz sa otvorí clona nad terčom č. 1. Výkon na tomto terči sa bude každých



Obr. 2.1: Použitá aparatúra.

Step Name	Substrate Rotation / Position	Substrate Temperature	MFC N° / Switch Config	MFC Setpoint	Pressure Regulation	Pressure Set	Power Supply Setpoint (W)	Power Supply Setpoint (V)	Power Supply Setpoint (A)	Ramp (°C/min)	Pulsed DC Freq (kHz)	Pulsed DC OFF Time (µs)		Step Time Running (sec)	Time before Next Step (sec)
GAS SETTING			1	15										7200	10
PRESSURE REGULATION					ON	0.003000								7190	30
OPEN SHUTTER SOURCE 1															2
DC1							10	800	2	0				70	60
DC1							20	800	2	0				70	60
...															
OPEN SHUTTER SOURCE 2															1
PDC							60	800	2.00	0	350	1.0	60.00	70	60
PDC							80	800	2.00	0	350	1	60.00	70	60
...															
OPEN SHUTTER SOURCE 3															1
DC2							84	800	2	0				4000	60
OPEN SHUTTER SUBSTRATE															3600
CLOSE SHUTTER SUBSTRATE															2
PRESSURE REGULATION					OFF										5
GAS SETTING			1	0										1	1
CLOSE SHUTTER SOURCE 1															1

Obr. 2.2: Recept.

60 s zvyšovať o 10 W. Po otvorení clony nad terčom č. 2 sa začne zvyšovať výkon. Tento terč je napájaný pulzným jednosmerným napätím, preto je potrebné špecifikovať viac parametrov, ako výkon, napätie, prúd, frekvenciu a dobu vypnutia. Na terči č. 3 sa po otvorení clony môže hneď nastaviť plný výkon. Po tomto kroku je na každom terči nastavený potrebný výkon. Následne sa odkryje clona nad substrátom, čím sa začne depozícia. Clona sa nechá otvorená 60 minút. Po zatvorení clony nad substrátom sa postupne znižuje napätie na terčoch, zavrú sa clony a vypne kontrola tlaku a prietok plynu.

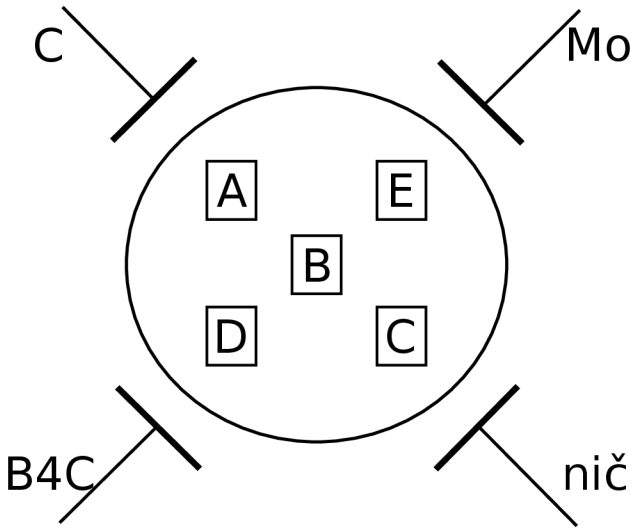
2.2 Postup depozície

Vrstvy sa budú deponovať na kremíkový substrát orientácie (100). Ten sa pred vložením do aparatúry ponorí do izopropyl alkoholu a čistí 3 minúty v ultrazvukovom kúpeli. Následne sa vloží do load locku, ktorý sa vyčerpá. Po dosiahnutí tlaku menšieho ako 10^{-2} Pa sa otvorí ventil a substrát sa presunie do hlavnej komory. Ak sa pri depozícii využíva vyhrievanie substrátu, zapne sa $2-3$ hodiny pred začiatkom depozície. Nasleduje čistenie pomocou bombardovania iónmi. Do komory sa vpustí prietok argónu 15 sccm (štandardný kubický centimeter za minútu) a tlak sa udržuje na hodnote 0,3 Pa. Na substrát sa privedie vysokofrekvenčný (13,56 MHz) výkon 100 W. V komore horí plazma slúžiaca ako zdroj Ar iónov, ktoré potom bombardujú substrát. Tým sa jeho povrch čistí od prípadných nečistôt a adsorbovanej vody. Čistenie trvá 20 minút, potom sa vysokofrekvenčný výkon vypne a zavrie sa clona nad substrátom.

Depozícia prebieha z troch terčov: B_4C, Mo a C. Na B_4C a C sa výkon musí zvyšovať postupne. Tieto materiály sú krehké a majú nízku tepelnú vodivosť. Pri prudkom zahriatí by vďaka tepelnej rozťažnosti mohlo dôjsť k poškodeniu alebo zničeniu terča. Otvoríme clony nad týmito terčmi. Výkon na B_4C zvyšujeme každú minútu o 10 W. Na C o 20 W, pričom začíname na hodnote 60 W. Generátor má rozsah 5 kW a pri výkonoch nižších ako 60 W má problémy s meraním a riadením napätia a prúdu. Aby sa uľahčilo riadenie výboja pre C terč, do výkonu 200 W rampujeme pri jednosmernom napätí bez pulzov. 4 minúty pred ukončením rampovania otvoríme clonu nad Mo terčom a privedieme naň potrebný výkon. Tým sa terče čistia od prípadných nečistôt.

Po dosiahnutí potrebných výkonov na všetkých troch terčoch nastavíme depozičné podmienky. Tlak v komore znížime na 0,1 Pa. Môžeme nastaviť vysokofrekvenčný výkon tak, aby na substráte bolo požadované predpätie. Odstránime clonu nad substrátom a začneme s depozíciou. Štandardné výkony na terčoch sú Mo: 75 W, B_4C: 110 W a C 281 W a doba depozície je 60 minút. Veľkosť výkonov na terčoch bola určená na základe výsledkov Rutherfordovej spektrometrie spätne rozptýlených iónov (RBS) s cieľom dosiahnuť správnu stechiometriu vrstvy.

Po skončení depozície sa zavrie clona nad substrátom, vypne sa použité vysokofrekvenčné napätie a vyhrievanie. Taktiež vypneme výkon na Mo a zavrieme clonu, aby sa na terč nenanášali nečistoty alebo vrstvy z ostatných terčov. Potom každú minútu znižujeme výkony na B_4C o 10 W a na C o 30 W. Po zhasnutí výbojov zavrieme aj clony na týchto



Obr. 2.3: Rozloženie vzoriek na držiaku substrátu.

terčoch a vypneme generátory a prietok plynu. Ak pri depozícii bolo použité predpätie alebo vyhrievanie, necháme substrát chladnúť niekoľko hodín vo vákuu. Nakoniec sa substrát vyberie pomocou load locku alebo po otvorení komory.

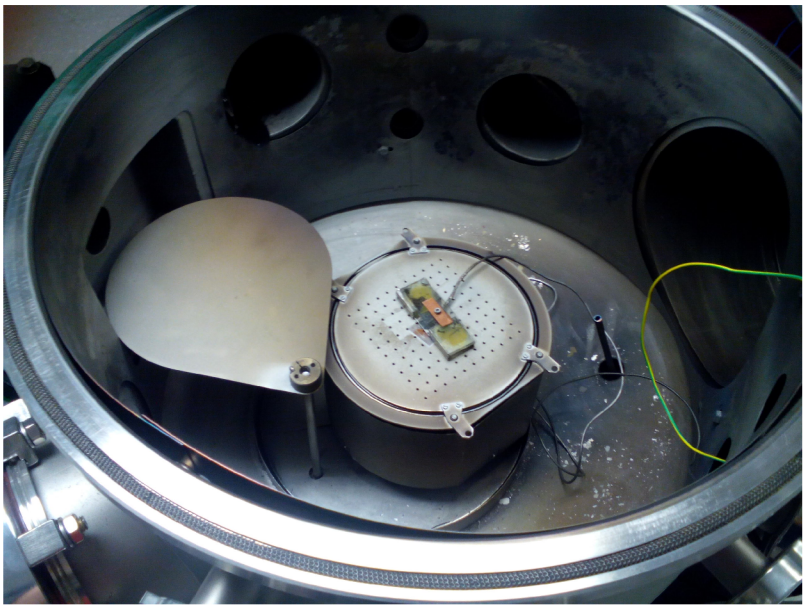
Depozícia vrstiev prebieha z troch terčov B_4C, Mo a C. Vďaka konfigurácii magnetrónu bez rotácie je vzdialenosť terčov od substrátu funkciou polohy na držiaku. Preto sa zloženie a vlastnosti vrstvy môžu líšiť v závislosti od polohy na držiaku substrátu. Aby sme túto závislosť mohli sledovať, na držiak pri každej depozícii rozmiestnime päť substrátov. Označujeme ich písmenami A, B, C, D a E a ich umiestnenie vzhľadom na polohu terčov vidíme na obrázku 2.3.

2.3 Diagnostika depozície

2.3.1 Tok iónov

Merania bez predpätia

Tok nabitých častíc na jednotku plochy meriame pomocou jednoduchej plošnej vysokofrekvenčne nekompenzovanej sondy, na ktorú privádzame jednosmerné napätie. Použitá sonda je na obr. 2.4. Sonda na izolačnej podložke zo skla je umiestnená na držiaku substrátu. Keď na sondu privádzame záporné napätie, priťahujeme ňou kladné ióny z plazmy a odpudzujeme záporné elektróny. Pri zvyšovaní záporného napätia na sondu dopadá čoraz viac iónov a menej elektrónov. Pri vysokých záporných napätiach na sondu už nedopadajú elektróny, meraný prúd saturuje a je úmerný počtu dopadajúcich iónov.



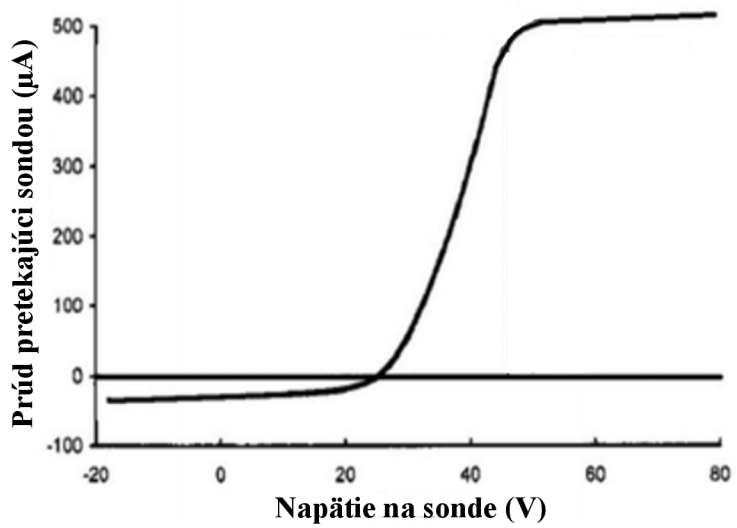
Obr. 2.4: Umiestnenie plošnej sondy v aparatúre.

Ak na sondu privádzame kladné napätie, priťahujeme záporné elektróny z plazmy a odpudzujeme kladné ióny. Dostatočne veľké kladné napätie zabráni dopadu iónov. V tomto prípade prúd pretekajúci sondou saturuje a je úmerný počtu dopadajúcich elektrónov. Na obrázku 2.5 je znázornená typická sondová charakteristika plazmy [13]. Elektrónový prúd je rádovo vyšší ako iónový. To je spôsobené vyššou pohyblivosťou elektrónov, ktoré sú na sondu priťahované vo väčšom množstve. V mieste, kde sa tok iónov a elektrónov rovná je prúd nulový. Napätie na sonde je vtedy rovné tzv. plávajúcemu potenciálu.

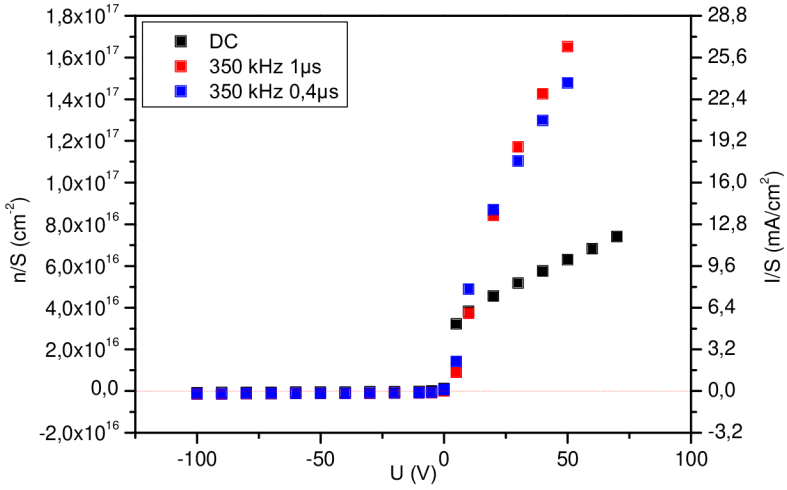
Na obrázku 2.6 je nami nameraná sondová charakteristika plazmy v magnetróne. Vidíme, že tvarom odpovedá typickej sondovej charakteristike na obr. 2.5. Počet častíc dopadajúcich na sondu vypočítame ako podiel nameraného prúdu na jednotku plochy a elementárneho náboja.

Použili sme depozičnú konfiguráciu troch terčov, ktorú budeme využívať pri príprave Mo_2BC vrstiev. Výkon na Mo terči bol 75 W, na C terči 281 W a na B_4C terči 110 W. Tlak v komore bol 0,1 Pa a nebolo použité predpätie. Prúd sme merali pre tri rôzne plazmy. Prvá bola vytvorené jednosmerným napätím na C terči. Ďalšie dve boli vytvorené pulzmi na C terči s frekvenciou 350 kHz. Jeden pulz mal čas vypnutia $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) a druhý $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$). V elektrónovej časti vidíme, že sa ešte nenachádzame v saturovanej oblasti prúdov. Merané prúdy ale presiahli rozsah použitého ampérmetra. Pre napätie na sonde 50 V sú prúdy pre pulzy podobné. Pre 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) je prúd 26,5 mA a pre 350 kHz 0,4 µs je 23,7 mA. Pri jednosmernom napätí je prúd menší o viac ako 50%: 10,1 mA. Z týchto výsledkov vyplýva, že použitím pulzov zvýšime tok elektrónov na substrát.

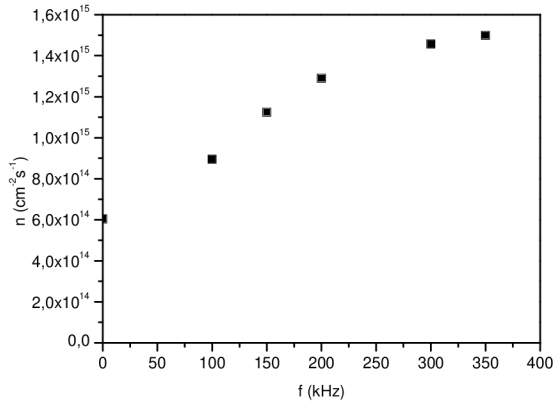
Na grafoch na obrázkoch 2.7 a 2.8 je zobrazená závislosť toku iónov na frekvencii napätia na C terči pre striedy (duty cycle) $\eta = 65\%$ a $\eta = 85\%$. Do oboch grafov je na porov-



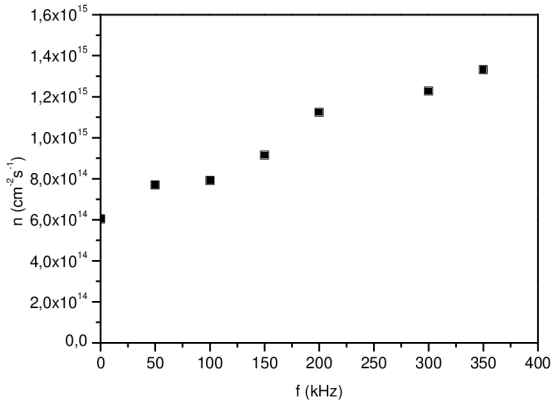
Obr. 2.5: Typická sondová charakteristika plazmy [13].



Obr. 2.6: Závislosť prúdu pretekajúceho sondou pri zmene napätia (predpätie = 0 V).



Obr. 2.7: Tok iónov na sondu pri zmene frekvencie (65%, -100V).

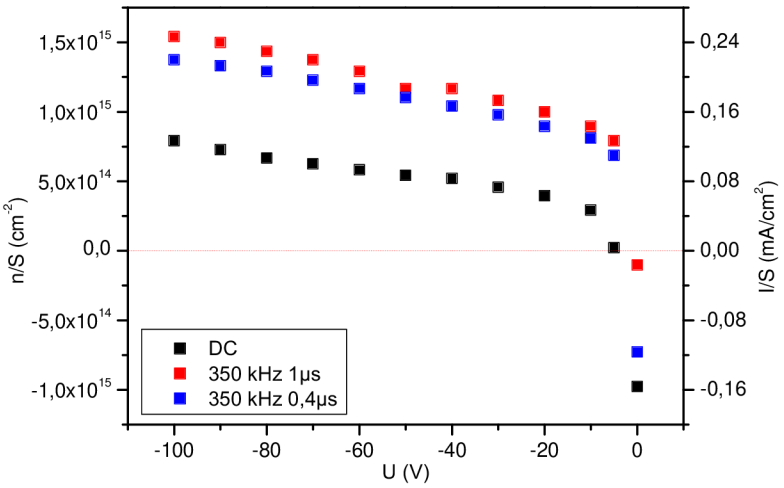


Obr. 2.8: Tok iónov na sondu pri zmene frekvencie (85%, -100V).

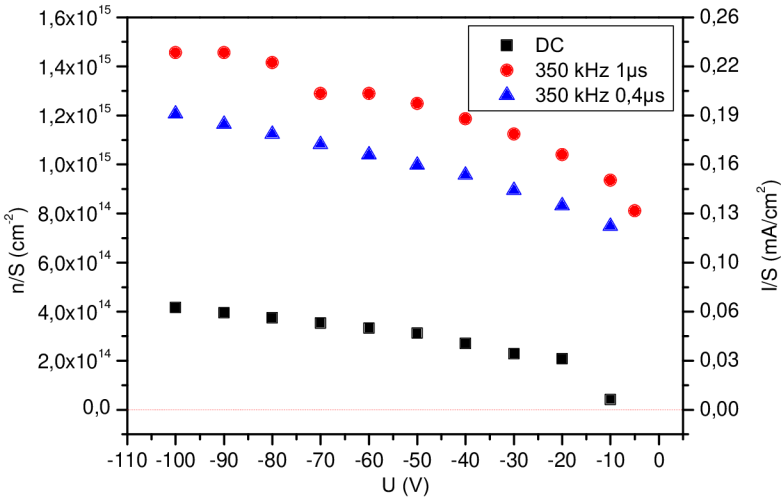
nanie vložená aj hodnota pre jednosmerný prúd (0 Hz, $\eta = 100\%$). Tak ako v predchádzajúcom meraní sme použili depozičné podmienky Mo_2BC vrstiev. Na sondu sme priviedli maximálne záporné napätie zdroja -100 V. Ako vidíme, počet iónov dopadajúci na plochu rastie so zvyšujúcou sa frekvenciou. Tok pri jednosmernom prúde je len 40% z toku pri pulze 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$). Pri porovnaní hodnôt vidíme, že pre striedu 65% je tok iónov vyšší, čo sa dá jednoducho vysvetliť. Stredný výkon na terči je pre všetky pulzy rovnaký. Čím kratší je pulz (menšie η), tým väčšiu energiu bude mať a tým väčší bude stupeň ionizácie plazmy. Dopadajúce ióny dodávajú vrstve energiu potrebnú na kryštalizáciu. Pre depozíciu je preto najvýhodnejší pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) s najvyšším tokom iónov. Tieto výsledky odpovedajú výsledkom uvádzaným v literatúre, kde bol pozorovaný rast toku iónov s frekvenciou a jeho pokles pri vyšších striedach, napr. pri depozícii TiC/a-C nanokompozitných vrstiev [14].

Na obrázku 2.9 vidíme iónovú časť sondovej charakteristiky pre plazmu vytvorenú jednosmerným prúdom, pulzom 350 kHz $T_{off} = 1$ µs so striedou $\eta = 65\%$ a pulzom 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs so striedou $\eta = 85\%$ na C terči. Tak ako v predchádzajúcich meraniach boli použité depozičné podmienky Mo_2BC vrstiev. Kvôli prehľadnosti budeme odteraz značiť tok iónov kladnými hodnotami a tok elektrónov zápornými hodnotami. Z grafu vyplýva, že ešte nie sme v ustálenej oblasti prúdov. Použitý zdroj ale nedokáže vytvoriť napätie väčšie ako -100 V, takže budeme orientačne používať tieto hodnoty. Závislosti sú podobné, ale posunuté k vyšším hodnotám toku iónov pre menšiu striedu. Pri -100 V sú toky pri jednotlivých pulzoch nasledovné: pre jednosmerný prúd: $6 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} ; pre pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$): $1,5 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} a pre pulz 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$) je tok $1,4 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}. Jasne vidíme, že iónový tok pri pulzoch je viac ako dvojnásobne vyšší ako pri jednosmernom napätí na C terči. Pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) má v porovnaní s inými pulzmi najvyšší tok iónov, čo súhlasí s predchádzajúcimi výsledkami. Po zvýšení striedy o 20% klesne tok iónov približne o 7%.

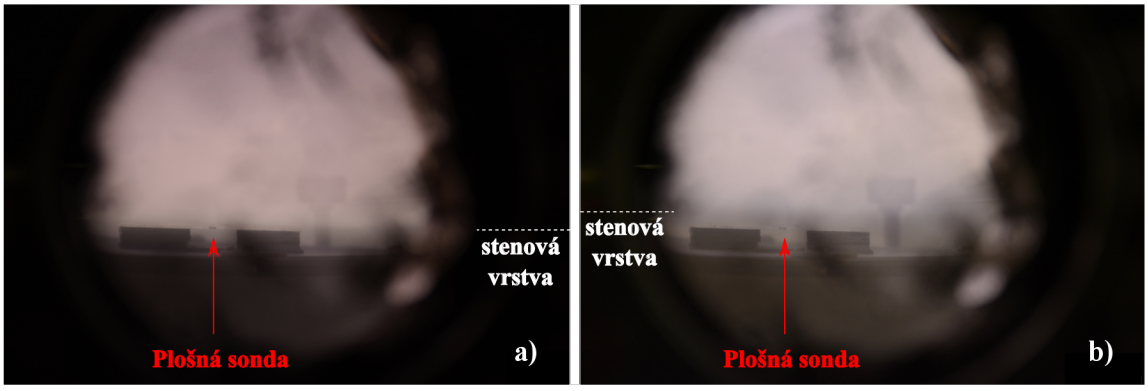
Aj tlak v komore ovplyvňuje výsledný tok iónov. Väčšia hustota plynu zvyšuje počet zrážok plynu a iónov, čím sa zmenšuje ich tok na substrát. Výsledky na obr. 2.10 boli namerané pri tlaku 0,3 Pa. Sú podobné výsledkom nameraným pri rovnakých podmienkach a nižšom tlaku 0,1 Pa (obr. 2.9), ale celkový tok je podľa predpokladu nižší. Hodnota toku iónov pri napätí -100 V poklesne o 5% pre pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$), o 14% pre pulz 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$) a až o 31% pre jednosmerné napätie. Rozdiely medzi tokmi pri jednotlivých pulzoch sú výraznejšie pri vyššom tlaku. Pri zmene pulzu z 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) na pulz 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$) poklesne tok iónov pre tlak 0,1 Pa o 11% a pri tlaku 0,3 Pa až o 17%.



Obr. 2.9: Tok iónov na sondu (predpätie = 0 V).



Obr. 2.10: Tok iónov na sondu (predpätie = 0 V, tlak 0,3 Pa).



Obr. 2.11: Stenová vrstva pri predpätí -200 V a tlakoch a) 1 Pa a b) 0,1 Pa.

Merania s predpätím

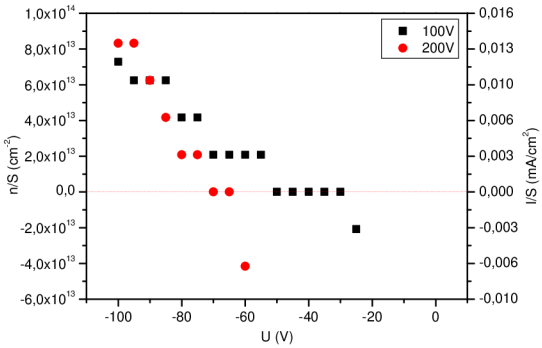
Pri vypnutom naprašovaní plazma v komore horí len vďaka vysokofrekvenčnému napätiu privádzanému na držiak substrátu, ktoré vytvára predpätie a zapaľuje vlastnú plazmu. V tomto prípade je výboj lokalizovaný pri držiaku substrátu. V našich meraniach využívame toto predpätie na zvýšenie energie dopadajúcich iónov.

Šírka stenovej vrstvy plazmy vytvorenej vysokofrekvenčným napätím závisí na tlaku v komore. Na obrázku 2.11 vidíme fotografie plazmy pri dvoch rôznych tlakoch. Pri tlaku 1 Pa sa sonda nachádza v plazme, tesne nad stenovou vrstvou. V našich meraniach ale používame tlak 0,1 Pa. Ako vidíme na obrázku 2.11 b), vďaka veľkosti sondy sa meracia časť v tomto prípade nachádza v stenovej vrstve. Stenová vrstva sa vyznačuje potenciálovým spádom, takže sonda už nie je na plávajúcom potenciáli, ale niekde medzi plávajúcim potenciálom a predpätím. Môžeme očakávať, že umiestnenie sondy v potenciálovom spáde ovplyvní meranie pri prítomnom predpätí.

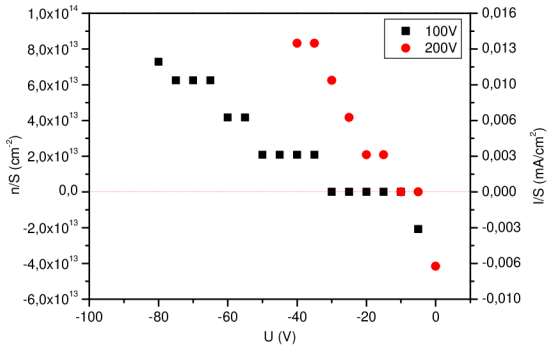
Aby sme zistili, aký vplyv má použitie predpätia na tok iónov na substrát, merali sme tok iónov najprv pri vypnutom naprašovaní. Namerané hodnoty sú na obrázku 2.12. Môžeme pozorovať, že so zvyšujúcim sa predpätím sa napätie, pri ktorom graf pretína nulu, posúva k záporným hodnotám. Pri nulovom toku je počet dopadajúcich iónov a elektrónov rovnaký. V typickej sondovej charakteristike je hodnota napätia pri nulovom toku kladná a rovná sa hodnote plávajúceho potenciálu. V našom prípade sa prejavuje vplyv umiestnenia sondy do potenciálového spádu stenovej vrstvy. Aby sme tento efekt čiastočne kompenzovali a určili tok iónov aspoň kvalitatívne, posunieme namerané krivky tak, aby sa toky iónov a elektrónov vyrovnali pri rovnakom napätí na sonde (0 V). Na obrázku 2.12 vidíme nameraný tok iónov na sondu pri vypnutom naprašovaní bez kompenzácie a na obrázku 2.13 s kompenzáciou.

Ako vidíme na grafe na obr. 2.13, so zvyšujúcim sa napätím prúd iónov podľa očakávaní rastie. Pri dosiahnutých hodnotách napätiach sa ešte nenachádzame v ustálenej oblasti. Aby sa zamedzilo vplyvu vysoko energetických elektrónov, bolo by potrebné na sondu priviesť vyššie napätie. Limit použitého generátora je ale -100 V. Z výsledkov ale aj tak môžeme vidieť, že pri vyššom predpätí je vyšší aj tok iónov. Pri predpätí -100 V je hodnota toku len 20% z hodnoty toku pri predpätí -200 V. Tento výsledok sa dá očakávať, keďže plazme dodávame väčšiu energiu na ionizáciu. Taktiež môžeme pozorovať, že celkový tok je rádovo menší ako tok iónov počas naprašovania.

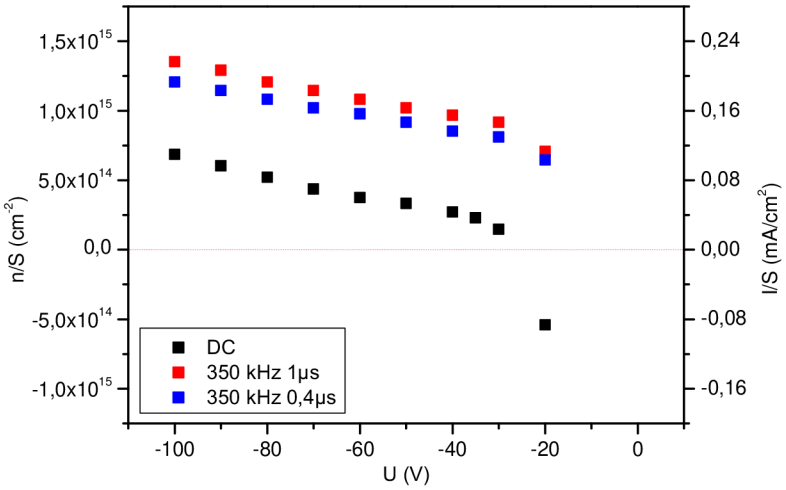
Na obrázkoch 2.14 a 2.15 vidíme závislosť toku iónov na napätí pre hodnoty predpätia -100 V a -200 V. Na C terči boli použité pulzy 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$), 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$) a jednosmerný prúd. Tlak v komore bol 0,1 Pa a boli použité rovnaké napätia na terčoch ako v predchádzajúcich meraniach. Predpätie nezmení fakt, že najväčší tok iónov má pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$), ale celkovo zníži namerané hodnoty. Tok iónov by v skutočnosti nemal byť nižší, jedná sa opäť o vplyv umiestnenia sondy do potenciálového spádu stenovej vrstvy. Vďaka tomuto vplyvu môžeme pozorovať, že so zvyšujúcim sa predpätím sa napätie, pri ktorom graf pretína nulu, posúva k záporným hodnotám. Pri nulových hodnotách toku je počet dopadajúcich iónov a elektrónov rovnaký.



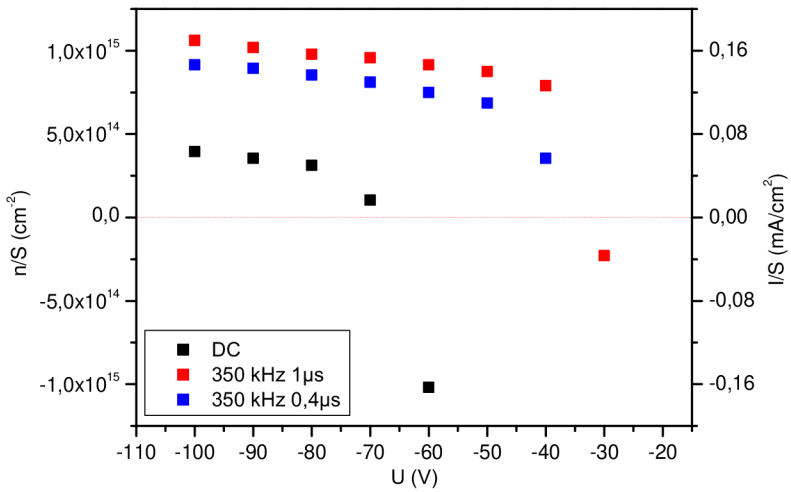
Obr. 2.12: Tok iónov na sondu pri vypnutom naprašovaní (predpätia -100 V a -200 V).



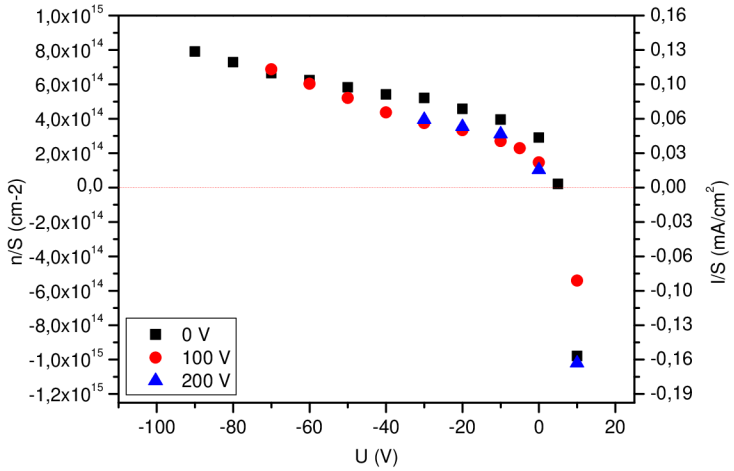
Obr. 2.13: Tok iónov na sondu pri vypnutom naprašovaní s kompenzáciou umiestnenia sondy (predpätia -100 V a -200 V).



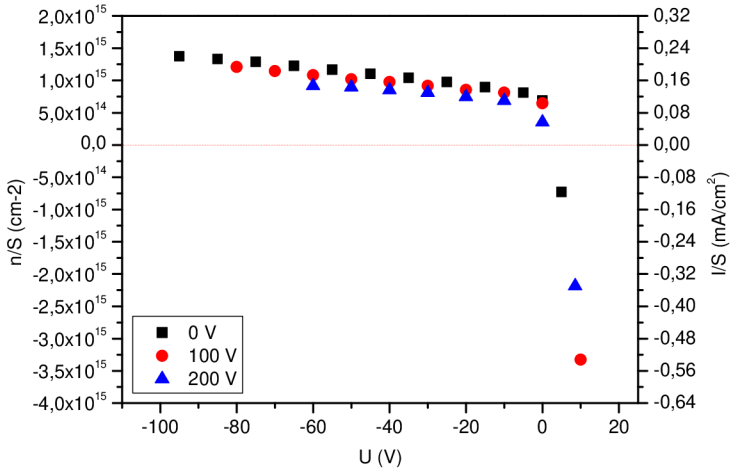
Obr. 2.14: Tok iónov na sondu (predpätie = -100 V).



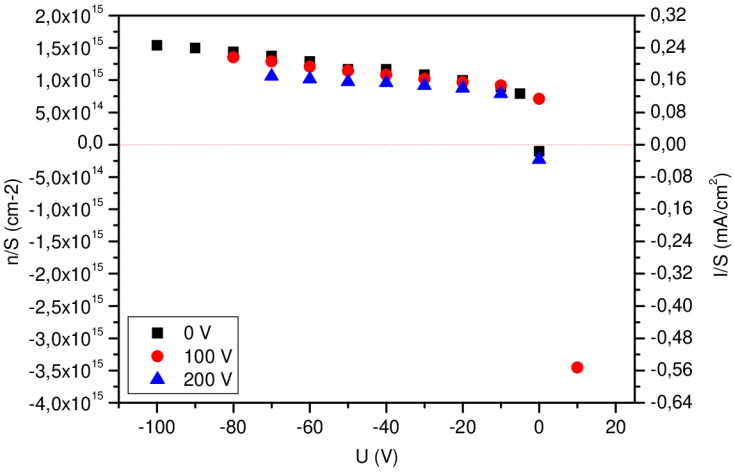
Obr. 2.15: Tok iónov na sondu (predpätie = -200 V).



Obr. 2.16: Tok iónov na sondu pre jednosmerný prúd.



Obr. 2.17: Tok iónov na sondu pre pulz 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$).



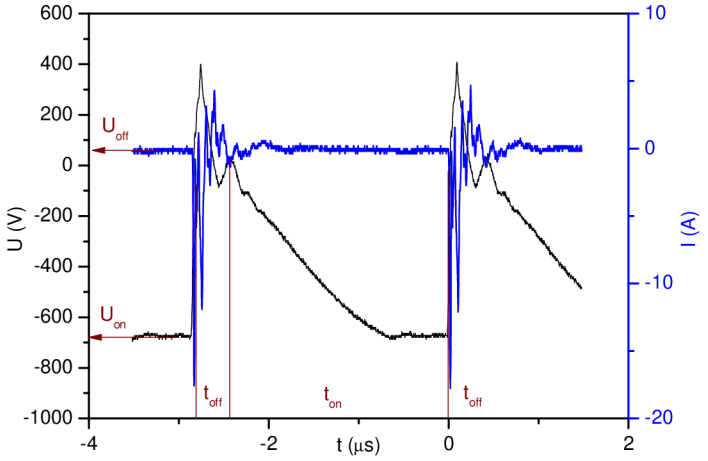
Obr. 2.18: Tok iónov na sondu pre pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$).

Opäť sa pokúsime tento efekt čiastočne kompenzovať a určiť tok iónov aspoň kvalitatívne. Posunieme namerané krivky tak, aby sa toky iónov a elektrónov vyrovnali pri rovnakom napätí na sonde (0 V). Tieto krivky vidíme na grafoch 2.16, 2.17 a 2.18. Na každej je zobrazený tok iónov na sondu pre jeden pulz a hodnoty predpätia 0 V, -100 V a -200 V. Na obrázku 2.16 sú hodnoty namerané pre jednosmerný prúd na C terči, na obrázku 2.17 pre pulz 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$) a na obrázku 2.18 pre pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$). Na týchto upravených grafoch vidíme, že predpätie neovplyvňuje tvar závislosti. Môžeme ale pozorovať pokles toku s rastúcim predpätím. Napríklad pre pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) spôsobí predpätie -100 V pokles toku približne o 6% ale predpätie -200 V až o 23% v porovnaní s hodnotami bez predpätia. Aj v tomto prípade sa pravdepodobne jedná o artefakt merania. Prípadný (aj keď nepravdepodobný) pokles počtu iónov dopadajúcich na jednotku plochy je vyvážený vyššou energiou jednotlivých iónov. Predpätie s veľkosťou -200 V dodá každému iónu dopadajúcemu na substrát energiu 200 eV.

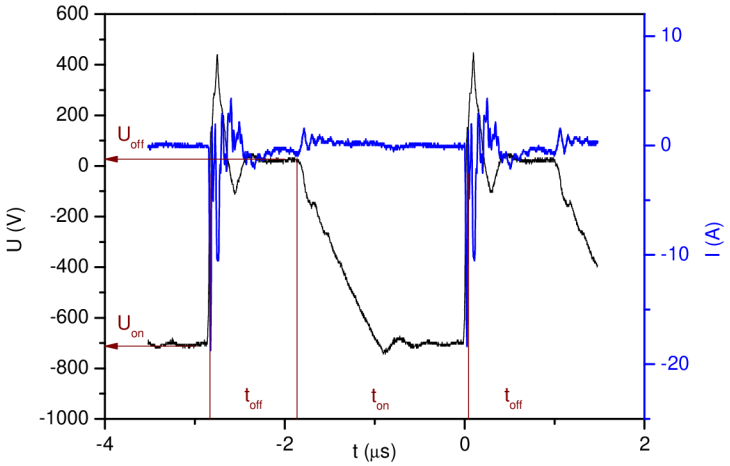
2.3.2 Stabilita depozičného procesu

Na obrázkoch 2.19 a 2.20 vidíme namerané prúdy a napätia pre dva rôzne pulzy na C terči použité počas depozície. Ako U_{on} je označené napätie privádzané na terč počas pulzu. Prechod do kladných hodnôt pri vypnutí je spôsobený konštrukciou generátora. Ako t_{off} je označená doba vypnutia pulzu a t_{on} doba zapnutia pulzu. Vidíme, že pre pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) je napätie v pulze vyššie ako pre pulz 350 kHz 0,4 µs ($\eta = 85\%$). Pri oboch pulzoch bol stredný výkon konštantný.

Zmena napätí na terčoch ovplyvňuje vlastnosti deponovanej vrstvy. Našim cieľom je zistiť, aký vplyv má zmena frekvencie pulzu na C terči na napätia na terčoch. Výkony na terčoch nechávame konštantné: na B_4C terči je výkon 110 W, na Mo terči 75 W a na C terči 281 W. Sledujeme zmeny napätí na terčoch v závislosti na frekvencii napätia na C terči. Tieto zmeny sú zobrazené na obrázkoch 2.21 a 2.22. V grafoch nie sú výsledky pre 250 kHz, lebo pri tejto frekvencii výboj v komore nehorí. Napätie na B_4C je ovplyvnené len slabo. S rastúcou frekvenciou mierne klesá, tento pokles ale neprevyšuje 10 V (5%) pre obe striedy ($\eta = 85\%$ a $\eta = 65\%$). Napätie na Mo terči tiež klesá s rastúcou frekvenciou, ale zmeny sú výraznejšie. Pre striedu $\eta = 85\%$ klesne o 13,5 V (4%) a pre striedu $\eta = 65\%$ klesne o 17,5 V (5%). Napätie na C terči sme merali dvomi spôsobmi. Prvú hodnotu udával generátor, jedná sa o strednú hodnotu napätia. Druhá je hodnota napätia v pulze odčítaná z osciloskopu (U_{on} na obrázkoch 2.19 a 2.20). Stredná hodnota napätia na C terči pre obe striedy klesá s rastúcou frekvenciou. Pre striedu $\eta = 85\%$ klesne o 65 V (15%) a pre striedu $\eta = 65\%$ klesne o 52 V (14%). Vidíme, že vplyv frekvencie sa na tomto terči prejavuje výraznejšie, čo nie je prekvapivé, keďže pulzy meníme na tomto terči. Hodnoty napätia v pulze reagujú odlišne. Zatiaľ čo pre striedu $\eta = 85\%$ napätie s rastúcou frekvenciou klesá, pre striedu $\eta = 65\%$ rastie. Výchylky napätia na C terči v pulze sú výrazne menšie pri $\eta = 65\%$ (41 V, 6%) ako pri pri $\eta = 85\%$ (150 V, 19%).

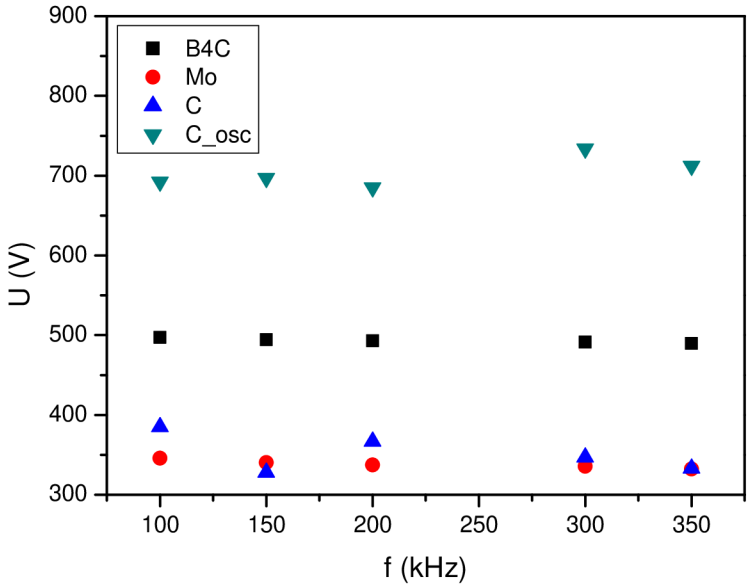


Obr. 2.19: Pulz 350 kHz $T_{off} = 0,4$ µs ($\eta = 85\%$).

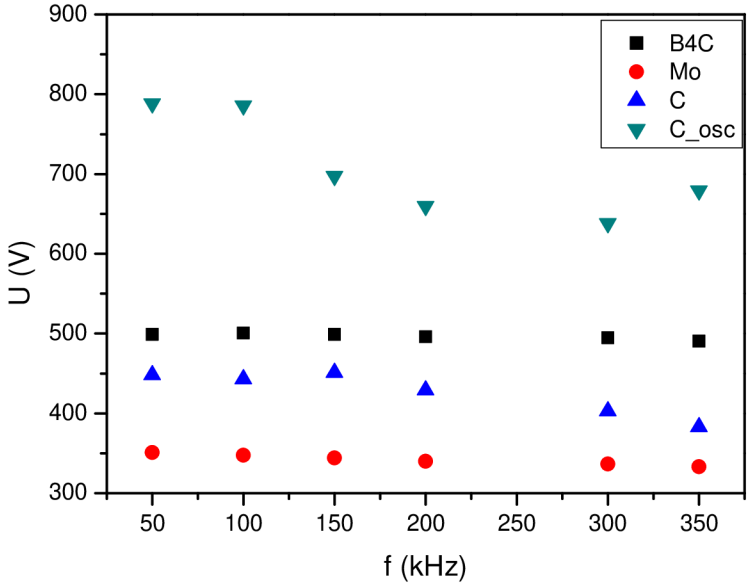


Obr. 2.20: Pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$).

Skúmali sme vplyv zmeny výkonu na jednom terči na napätia na ostatných dvoch terčoch. Najprv sme merali hodnoty napätí na terčoch pri ich samostatnom horení. Výkony na terčoch sú rovnaké ako pre depozície: B_4C 110 W, Mo 75 W a C 281 W. Napätie pulzov na C terči meriame dvomi spôsobmi. Strednú hodnotu odčítame z generátora a napätie v pulze z osciloskopu. Ak zapálime výboj len na C terči a budíme ho pulzmi 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$), dostaneme strednú hodnotu napätia 323 V a hodnotu napätia v pulze 687 V. Ako vidíme, v porovnaní so strednou hodnotou je hodnota napätia v pulze viac ako dvojnásobne väčšia. Keď na C terči budíme výboj jednosmerným prúdom dostaneme hodnotu napätia 519 V. Táto hodnota je o 60% vyššia ako stredné napätie pri pulzoch. Napätie na samostatne horiacom B_4C terči je 501,7 V a na samostatne horiacom Mo terči 344 V.



Obr. 2.21: Napätia na terčoch pri zmene frekvencie pulzu (strieda 65%).



Obr. 2.22: Napätia na terčoch pri zmene frekvencie pulzu (strieda 85%).

	B_4C		Mo		C		
	P (W)	U (V)	P (W)	U (V)	P (W)	U (V)	U_{osc} (V)
DC	110	**509,5**	75	**349,8**	281	**520**	
DC	110	**505,9**	37	**335,2**	281	**519,5**	
DC	110	**499,5**	0	**0**	281	**519**	
350 kHz 1 µs	110	**489,7**	75	**328,6**	281	**333**	**705**
350 kHz 1 µs	110	**483,8**	37	**312,3**	281	**331**	**688**
350 kHz 1 µs	110	**473**	0	**0**	281	**329**	**688**

Tabuľka 2.1: Napätia terčoch pri zmene výkonu na Mo terči.

	B_4C		Mo		C		
	P (W)	U (V)	P (W)	U (V)	P (W)	U (V)	U_{osc} (V)
DC	110	**509,5**	75	**349,8**	281	**520**	
DC	55	**474,5**	75	**345,3**	281	**520,5**	
DC	0	**0**	75	**348,9**	281	**520**	
350 kHz 1 µs	110	**489,7**	75	**328,6**	281	**333**	**705**
350 kHz 1 µs	55	**455,1**	75	**324,5**	281	**331**	**688**
350 kHz 1 µs	0	**0**	75	**321,6**	281	**329**	**700**

Tabuľka 2.2: Napätia terčoch pri zmene výkonu na B_4C terči.

	B_4C		Mo		C		
	P (W)	U (V)	P (W)	U (V)	P (W)	U (V)	U_{osc} (V)
DC	110	**509,5**	75	**349,8**	281	**520**	
DC	110	**510,6**	75	**344,3**	140	**495**	
	110	**510,8**	75	**345,8**	0	**0**	
350 kHz 1 µs	110	**489,7**	75	**328,6**	281	**333**	**705**
350 kHz 1 µs	110	**502,7**	75	**337,9**	140	**271**	**575**

Tabuľka 2.3: Napätia terčoch pri zmene výkonu na C terči.

Ďalej sme skúmali vplyv zmeny výkonu na Mo terči na napätia na ostatných terčoch (tabuľka 2.1). Najprv sme na všetky terče priviedli výkony používané pri depozícii a zmerali príslušné napätia. Potom sme výkon na Mo terči znížili na polovicu a nakoniec na nulu. Toto meranie sme vykonali pre jednosmerné napätie aj pulzy 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) na C terči. Zmena výkonu na Mo terči ovplyvňuje ostatné terče len slabo, rádovo jednotky %. Zistili sme, že citlivosť voltmetra v generátore napätia na C terči je príliš malá na zaznamenanie vplyvu. Preto tieto zmeny budeme skúmať pomocou osciloskopu. Pri jednosmernom napätí na C terči zmena výkonu na Mo terči nespôsobí zmenu napätia na B_4C terči väčšiu ako 10 V, čiže menej ako 2% pôvodnej hodnoty. Na C terči je zmena len 1 V (0,2%). Pri pulzoch 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) na C terči zmena výkonu na Mo terči spôsobí pokles približne o 3% (16,7 V) na B_4C terči a zmenu menšiu ako 2,5% (17 V) na C terči. Vplyv na terče je výraznejší pri pulzoch ako pri jednosmernom prúde na C terči. Ani tak však zmeny nepresahujú hranicu 5%, takže vplyv výkonu privádzaného na Mo terč na hodnotu napätí na ostatných terčoch môžeme označiť za zanedbateľný.

Následne sme skúmali vplyv zmeny výkonu na B_4C terči na napätia na ostatných terčoch (tabuľka 2.2). Najprv sme na všetky terče priviedli výkony používané pri depozícii a zmerali príslušné napätia. Potom sme výkon na B_4C terči znížili na polovicu a nakoniec na nulu. Toto meranie sme vykonali pre jednosmerné napätie aj pulzy 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) na C terči. Pri jednosmernom napätí na C terči zmena výkonu na B_4C terči nespôsobí zmenu napätia na Mo terči väčšiu ako 4,5 V, čiže menej ako 2% pôvodnej hodnoty. Na C terči je zmena len 0,5 V (0,1%). Pri pulzoch 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) na C terči zmena výkonu na B_4C terči spôsobí pokles približne o 2% (7 V) na Mo terči a zmenu menšiu ako 2,5% (17 V) na C terči. Tieto zmeny sú v jednotkách percent a budeme ich považovať za zanedbateľné.

Nakoniec sme skúmali vplyv zmeny výkonu na C terči na napätia na ostatných terčoch (tabuľka 2.3). Najprv sme na všetky terče priviedli výkony používané pri depozícii a zmerali príslušné napätia. Potom sme výkon na C terči znížili na polovicu a nakoniec na nulu. Toto meranie sme vykonali pre jednosmerné napätie aj pulzy 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$). Pre jednosmerný prúd je to zmena menšia ako 1% (4 V) na Mo terči a nárast napätia o 0,3% (1,3 V) na B_4C terči. Pre pulzy 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) klesajúcim výkonom na C terči napätie na B_4C terči rastie o 20,1 V (4%) a na Mo terči rastie o 17,2 V (5%). Prechod medzi jednosmerným napätím a pulzmi pri rovnakom výkone na C terči spôsobí pokles na napätiach ostatných terčov. Ani táto zmena však nepresahuje hodnotu 5%, takže ju môžeme zanedbať.

2.3.3 Diagnostika depozície - záver

Dopadajúce ióny dodávajú vrstve energiu potrebnú na kryštalizáciu. Našim cieľom preto bolo nájsť pulz s najvyšším tokom iónov. Ako vidíme na obrázku 2.7, je to pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$). Ióny emitované z terča majú obecne energiu len jednotky eV. Pre depozíciu sme zvolili predpätie -200 V, ktoré túto energiu zvýši na 200 eV.

Pri depozícií je výhodné, keď je proces stabilný a jednotlivé parametre sa navzájom výrazne neovplyvňujú. Zistili sme, že pri zmene frekvencie pulzov na C terči sa napätia na ostatných terčoch výrazne nemenia. Taktiež zmena výkonu na jednom terči ovplyvní napätia na ostatných terčoch len zanedbateľne. Ani v jednom prípade zmeny neprevyšujú hodnotu 5%. Môžeme preto usúdiť, že depozičný proces je stabilný.

2.4 Depozícia vrstiev

Skúmali sme vplyv toku iónov a teploty substrátu na vlastnosti deponovaných vrstiev. Aby sme mohli tieto vplyvy sledovať, deponovali sme 5 sérií vrstiev pri rôznych hodnotách predpätia (0 V, -100 V a -200 V) a vyhrievania substrátu (0°C, 220°C a 550°C). Ich depozičné podmienky vidíme v tabuľke 2.4. Všetky vrstvy boli deponované pri tlaku 0,1 Pa a prietoku argónu 15 sccm. Výkony na terčoch boli konštantné: B_4C 110 W, Mo 75 W a C 281 W. Veľkosť výkonov na terčoch bola určená na základe výsledkov Rutherfordovej spektrometrie spätne rozptýlených iónov (RBS) s cieľom dosiahnuť správnu stechiometriu vrstvy. Na C terč bolo privádzané pulzné jednosmerné napätie s frekvenciou 350 kHz a dobou vypnutia T_{off} =1 µs ($\eta = 65\%$). Zvolili sme pulz, ktorý má podľa našich meraní najvyšší tok iónov. Jednotlivé depozície sa líšia veľkosťou predpätia a vyhrievaním substrátu. Budeme pozorovať, ako tieto zmeny ovplyvňujú vlastnosti vrstiev. Pri každej depozícii sme vytvorili 5 vzoriek s rôznym umiestnením na držiaku substrátu, ako je to znázornené na obrázku 2.3 na strane 16.

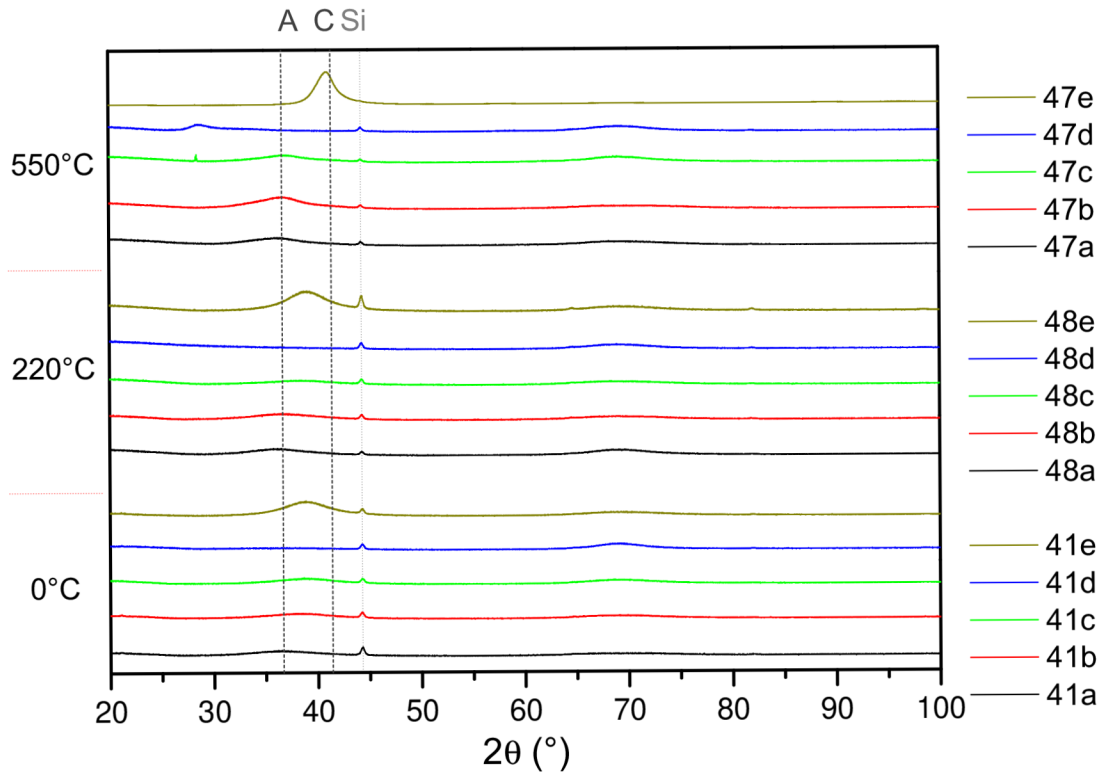
Názov vrstvy	Výkon B_4C (W)	Výkon Mo (W)	Výkon C (W)	Pulz na C terči	Predpätie (V)	Vyhrievanie substrátu (°C)
41	110	75	281	350 kHz 1 µs	-	-
42	110	75	281	350 kHz 1 µs	-100	-
43	110	75	281	350 kHz 1 µs	-200	-
47	110	75	281	350 kHz 1 µs	-	550
48	110	75	281	350 kHz 1 µs	-	220

Tabuľka 2.4: Depozičné podmienky jednotlivých vrstiev (tlak 0,1 Pa, prietok Ar 15 sccm, doba depozície 60 minút).

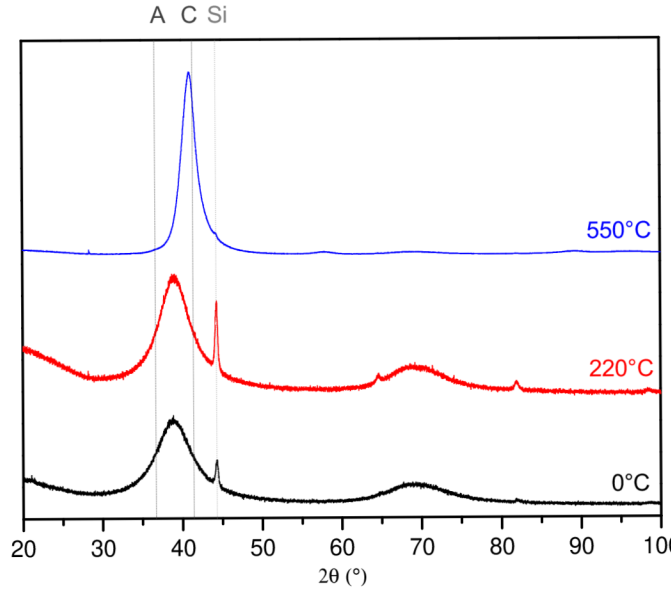
2.4.1 RTG difrakcia

Kryštalickú štruktúru vrstiev určujeme pomocou difrakcie röntgenového žiarenia. Výsledky budeme porovnávať s výsledkami z [2] na obrázku 1.8. Prerušovaná čiara ukazuje pozíciu peakov pre amorfné (A) Mo_2BC pri 36,7°a kryštalické Mo_2BC pri 41,4°(C) [2]. Peak pri hodnote 44,3°zodpovedá kremíku (Si), ktorý slúžil ako podklad pre vrstvu.

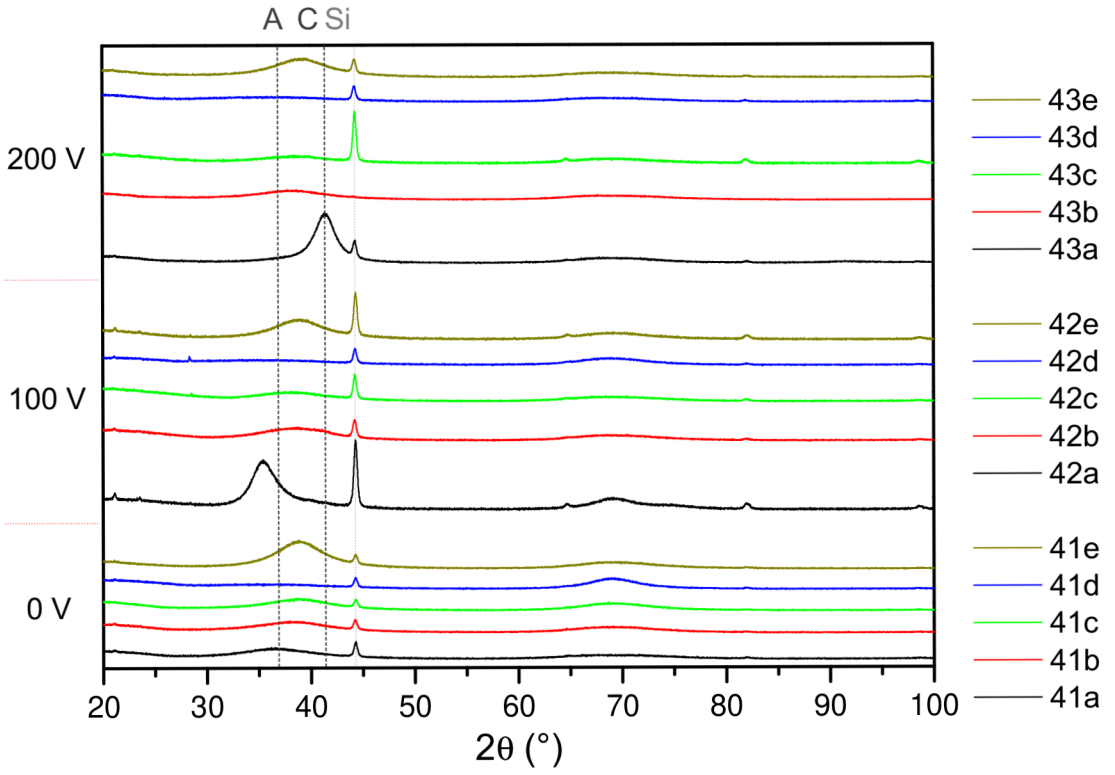
Pripravili sme vrstvy pomocou pulzov na C terči 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) (obr. 2.23) bez predpätia pre tri rôzne teploty vyhrievania substrátu 0°C (41), 220°C (48) a 550°C (47). Ostatné depozičné parametre boli rovnaké (tab. 2.4). Pri teplotách 0°C a 220°C sa kryštalický peak neobjavil ani na jednej pozícii. Na niektorých pozíciách môžeme pozorovať amorfný Mo_2BC peak (napr. 48B). Medzi amorfným a kryštalickým peakom sa pri niektorých pozíciách objavil široký peak (napr. vrstvy 41E a 48E). Výrazný kryštalický peak sa ale objavil len pri teplote 550°C na pozícii E. Zahriatie na vysokú teplotu dodalo vrstve dostatočnú energiu na kryštalizáciu. Na ostatných pozíciach sa kryštalický peak ale neobjavil ani pri tejto teplote, čo môže byť spôsobené vplyvom chemického zloženia vrstvy.



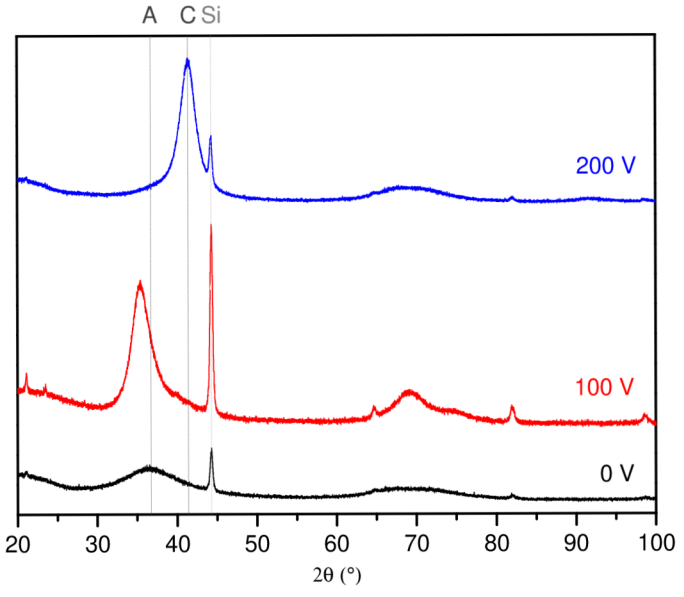
Obr. 2.23: RTG difrakcia vrstiev 41, 47 a 48 pri rôznych teplotách vyhrievania (350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$); 0, 550 a 220°C).



Obr. 2.24: RTG difraktogram pozície E pre teploty substrátu 0°C, 220°C a 550°C.



Obr. 2.25: RTG difrakcia vrstiev 41, 42 a 43 pri rôznych hodnotách predpätia (350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$); 0, -100 a -200 V).



Obr. 2.26: RTG difraktogram pozície A pre hodnoty predpätia 0 V, -100 V a -200 V.

V použitej konfigurácii je pre nás teda najzaujímavejšia pozícia E, ktorá je najbližšie pri Mo terči. Na obrázku 2.24 je podrobnejšie zobrazený jej difraktogram pre tri použité teploty, kde sú lepšie viditeľné zmeny medzi A a C peakom.

Ďalej sme pripravili vrstvy pomocou pulzov na C terči 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$) (obr. 2.25) bez vyhrievania substrátu pre tri rôzne hodnoty predpätia 0 V (41), -100 V (42) a -200 V (43). Ostatné depozičné parametre boli rovnaké (tab. 2.4). Väčšina nameraných peakov na obr. 2.25 sa nachádza medzi kryštalickým a amorfným peakom (41B-E, 42B-E, 43B-E). Výnimku tvoria merania v pozícii A, ktoré sú podrobnejšie zobrazené na obrázku 2.26. Ich výsledky sa výrazne menia v závislosti na prítomnosti predpätia. Pre 0 V je peak výhradne amorfný. Pre -100 V výrazný peak vznikol pri hodnote $2\theta = 35{,}4°$. Po zvýšení na -200 V ale nastáva zmena a pozorujeme jasný kryštalický peak. Použité predpätie dodalo vrstve dostatočnú energiu na kryštalizáciu. Pozícia A je najbližšie pri C terči, na ktorý privádzame pulzy. Presun kryštalickej fázy z pozície E (pre teplotu 550°C) na pozíciu A (pre predpätie -200 V) môže byť spôsobený použitím predpätia, ktoré rozprašuje vzorku a mení teda jej zloženie.

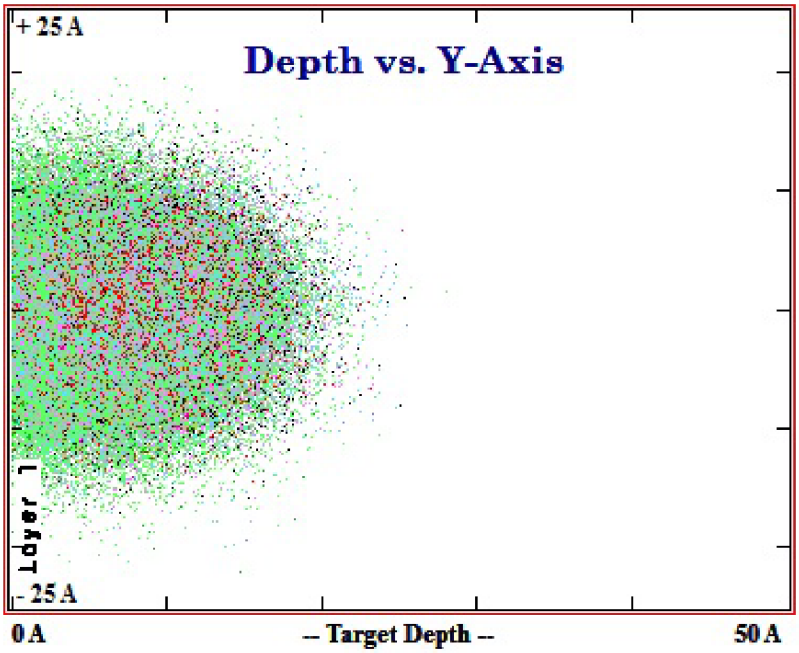
2.4.2 Rozprašovanie vzorky

Pomocou programu SRIM 2008 [15] bol simulovaný iontový bombard Mo_2BC vrstvy. Simulácie prebehli pre 10 000 jedenkrát nabitých Ar iónov s energiami 100 eV (obr. 2.27) a 200 eV (obr. 2.28). Tieto energie boli zvolené preto, lebo použité hodnoty predpätí pri depozícii sú -100 V a -200 V. Predpätie -100 V dodá iónom v potenciálovom spáde energiu 100 eV a predpätie -200 V dodá energiu 200 eV. Na obrázkoch sú znázornené kolízne kaskády. Vidíme, že pri iónoch s energiou 200 eV je hĺbka vniku približne 2,5 nm, čo je o 25% viac ako hĺbka vniku pri iónoch s energiou 100 eV (2 nm).

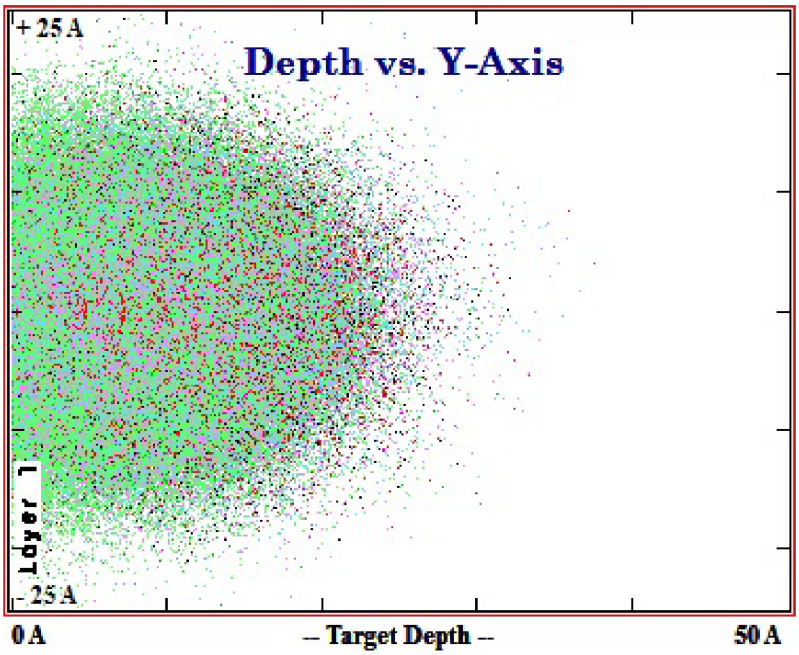
	100 eV	% z tot.	200 eV	% z tot.
Tot.	0,194		0,359	
Mo	0,134	69	0,224	62
B	0,036	19	0,077	22
C	0,023	12	0,058	16

Tabuľka 2.5: Výťažok rozprašovania jednotlivých prvkov pri bombardovaní iónmi s energiami 100 eV a 200 eV, [15].

V tabuľke 2.5 vidíme výťažok rozprašovania jednotlivých prvkov pri bombardovaní Mo_2BC vrstvy iónmi s energiami 100 eV a 200 eV. Hodnoty boli vypočítane programom SRIM 2008 [15]. Dopadajúce ióny vrstve dodávajú energiu potrebnú na kryštalizáciu, zároveň ale túto vrstvu rozprašujú. Ako vidíme v tabuľke, rôzne prvky sa odprašujú s rôznymi rýchlosťami, čím sa mení stechiometria vrstvy. Celkový výťažok rozprašovania je podľa očakávaní vyšší pri iónoch s vyššou energiou. Percentá výťažku sa so zvyšujúcim sa predpätím príliš nemenia. Pri -100 V je výťažok z C len 12% a výťažok Mo 69%, pri -200 V je to 16% C a 62% Mo. Najviac sa odprašuje Mo, čím sa zvyšuje relatívne zastúpenie B a C vo vrstve.



Obr. 2.27: Simulácia kolíznej kaskády v Mo_2BC vrstve pri predpätí -100 V, [15].



Obr. 2.28: Simulácia kolíznej kaskády v Mo_2BC vrstve pri predpätí -200 V, [15].

2.4.3 EDX - Zloženie vrstiev

Aby sme overili výsledky simulácie programu SRIM, budeme merať zastúpenie jednotlivých prvkov v deponovanej vrstve. Určenie zloženia Mo_2BC vrstiev môže byť pomerne zložité, keďže rozdiely v hmotnostiach prvkov sú veľké. B a C sú ľahké prvky s atómovými hmotnosťami 11 u a 12 u, zatiaľ čo Mo má hmotnosť až 96 u. Vzhľadom k dostupným možnostiam na získanie aspoň veľmi približnej predstavy o zmenách zloženia vrstvy s predpätím použijeme energiovo disperzný röntgenový spektrometer. Táto metóda má niekoľko nevýhod. Hlavný peak bóru sa prekrýva s jedným z peakov molybdénu, takže nemôžeme určiť zastúpenie bóru vo vrstve. Okrem toho EDX nadhodnocuje zastúpenie uhlíku. Namerané pomery koncentrácií molybdénu a uhlíku vidíme v tab. 2.6. Merania boli uskutočnené pre pozície A vrstiev 41, 42 a 43. Depozičné podmienky týchto vrstiev sú rovnaké až na hodnotu použitého predpätia (0 V, -100 V a -200 V) (tab. 2.4). Pozície A boli vybrané, lebo ich výsledky z RTG difrakcie sú pre nás najzaujímavejšie. Vzorky 41A a 42A sú amorfné, zatiaľ čo 43A je kryštalická.

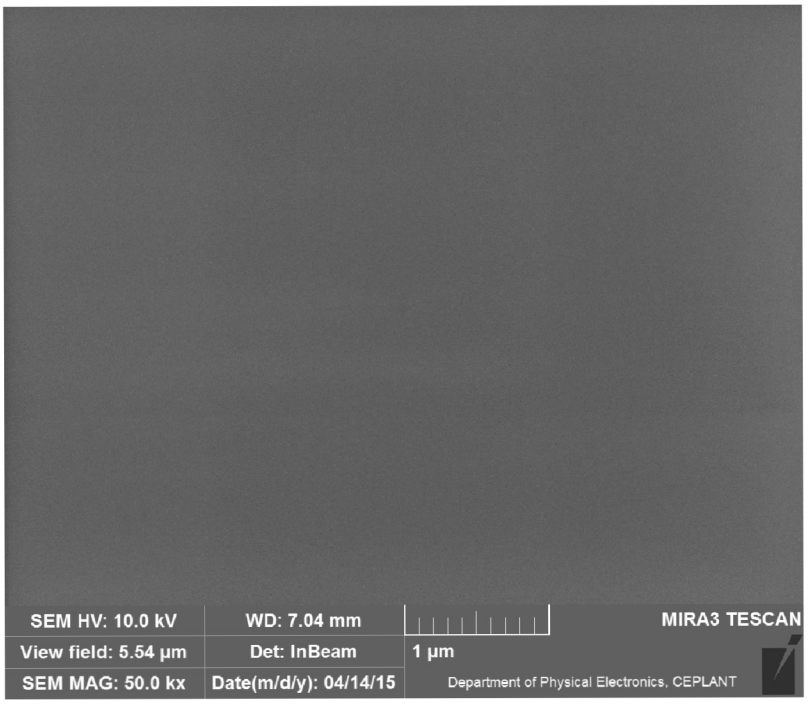
Ako vidíme, výsledky sú skutočne len orientačné. Pomer Mo/C vo vrstvách by sa mal pohybovať okolo hodnoty 2. Maximálna dosiahnutá hodnota je len 0,79 pre vrstvu 43A. Z výsledkov ale jasne vyplýva, že zloženie vrstvy sa mení s použitým predpätím. To je spôsobené rozdielnou rýchlosťou rozprašovania jednotlivých prvkov, ako sme už ukázali v tabuľke 2.5. Podľa týchto výsledkov by ale mal obsah Mo pri použití predpätia klesať, lebo sa rozprašuje rýchlejšie ako B a C. Pri našich meraniach ale pomer Mo/C s predpätím rastie. Tieto výsledky si navzájom odporujú, čo môže byť spôsobené niekoľkými faktormi. Metóda SRIM výpočet zjednodušuje, neberie do úvahy sily väzieb v bunke. V EDX zase môže bórový peak ovplyvňovať výpočet obsahu molybdénu. Na presnejšie určenie zastúpenia jednotlivých prvkov vrátane bóru vo vrstve je potrebná iná metóda, napr. RBS - Rutherfordova spektrometria spätne rozptýlených iónov.

vzorka	predpätie	Mo/C
41A	0 V	0,53
42A	-100 V	0,72
43A	-200 V	0,79

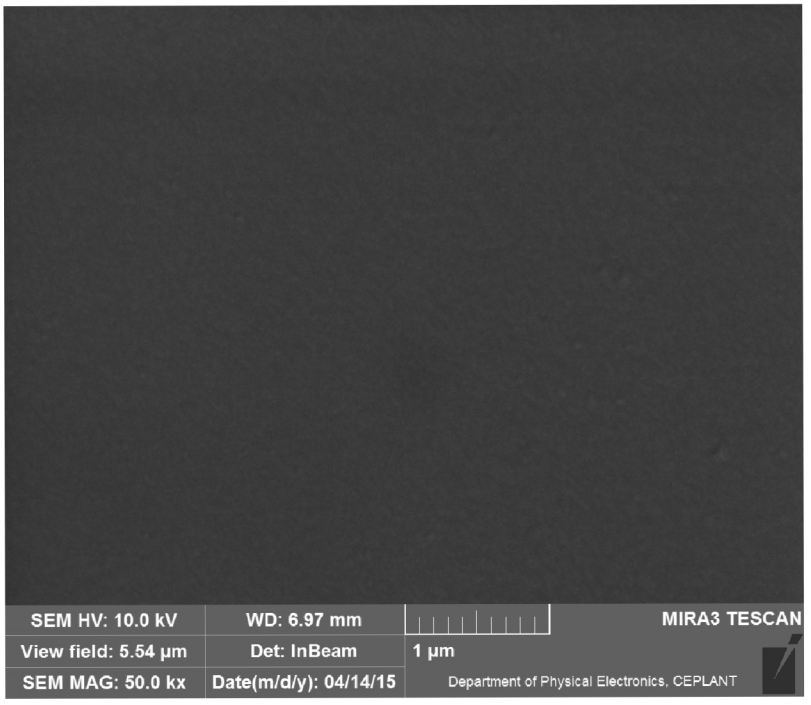
Tabuľka 2.6: Namerané pomery Mo/C vo vrstvách pri predpätiach 0 V, -100 V a -200 V.

2.4.4 Štruktúra povrchu vzoriek

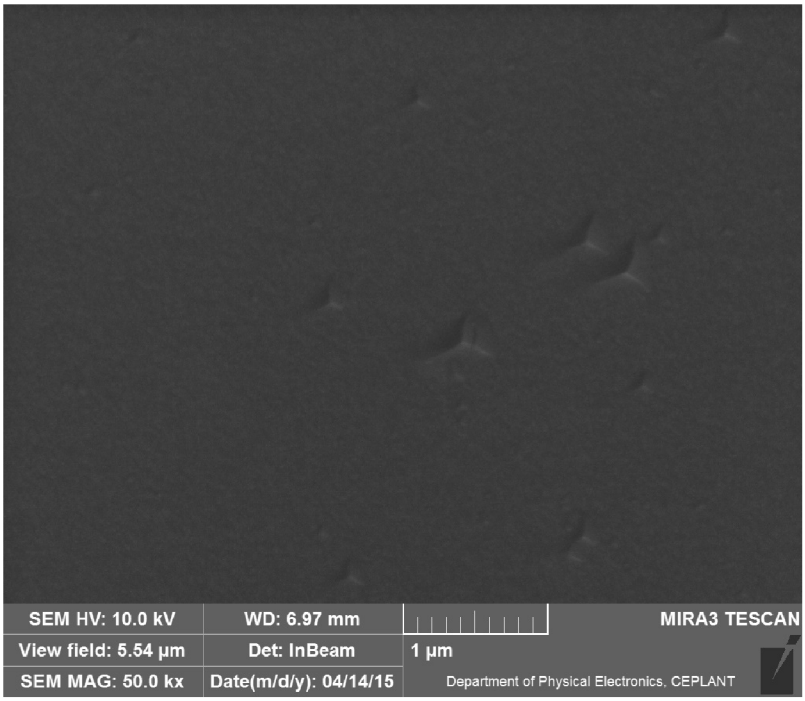
Skúmame vplyv použitého predpätia na povrchovú štruktúru vrstvy. Pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu skúmame amorfnú vzorku 42A pripravenú bez vyhrievania a s predpätím -100 V a kryštalickú vzorku 43A pripravenú bez vyhrievania s predpätím -200 V. Vzorku 42A vidíme na obrázku 2.29. Okrem prípadných nečistôt je vzorka hladká a ani pri zväčšení 50000 x nepozorujeme na nej žiadne štruktúry.



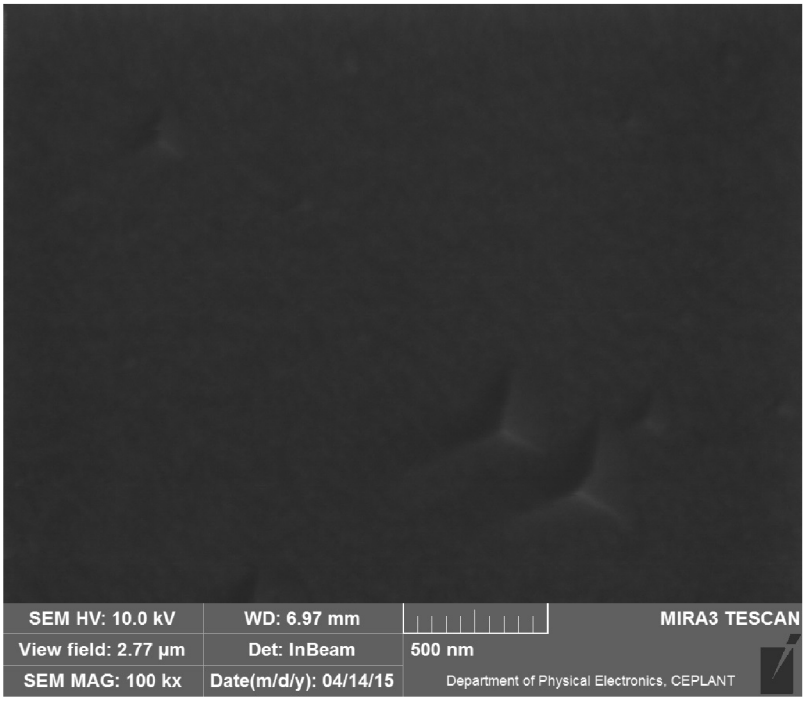
Obr. 2.29: Obraz zo SEM, amorfná vzorka 42A (predpätie $-100\,\mathrm{V}$), zväčšenie 50 000 x.



Obr. 2.30: Obraz zo SEM, kryštalická vzorka 43A (predpätie $-200\,\mathrm{V}$), zväčšenie 50 000 x.



Obr. 2.31: Pyramídkovité výbežky na vzorke 43A pri zväčšení 50 000 x.



Obr. 2.32: Pyramídkovité výbežky na vzorke 43A pri zväčšení 100 000 x.

Na obrázku 2.30 vidíme vzorku 43A pri zväčšení 50 000 x. Môžeme na nej pozorovať určitú rovnomernú štruktúru. Okrem nej sa v niektorých oblastiach vzorky vyskytli pyramídkovité výbežky. Na obrázku 2.31 ich vidíme vo zväčšení 50 000 x a na obrázku 2.32 vo zväčšení 100 000 x. Všetky výbežky majú rovnaký tvar (ihlan s trojuholníkovou podstavou) aj natočenie. Líšia sa veľkosťou pričom najmenšie pozorované mali priemer pod 100 nm a najväčšie až 500 nm. Vzhľadom k týmto osobitým vlastnostiam nepredpokladáme, že by sa jednalo o náhodné delaminácie. Výbežky môžu byť spojené s kryštálovou fázou vzorky.

2.4.5 Meranie mechanických vlastností

Podľa výpočtov by Mo_2BC vrstvy mali vykazovať veľkú tuhosť a tvrdosť, ako aj dostatočnú kujnosť. Aby sme overili, či nami vytvorené vrstvy majú požadované vlastnosti, budeme tvrdosť a modul pružnosti merať pomocou nanoindentácie. Budeme taktiež skúmať vplyv predpätia a vyhrievania substrátu na tieto mechanické vlastnosti. Z výsledkov RTG difrakcie vieme, že kryštalické peaky sa objavili vo vrstve 43A pripravenej bez vyhrievania a pri predpätí -200 V a pri vrstve 47E pripravenej bez predpätia na substrát vyhriaty na teplotu 550°C. Na porovnanie použijeme vrstvu 41A, ktorá bola vytvorená bez predpätia a vyhrievania a vykazovala amorfný peak.

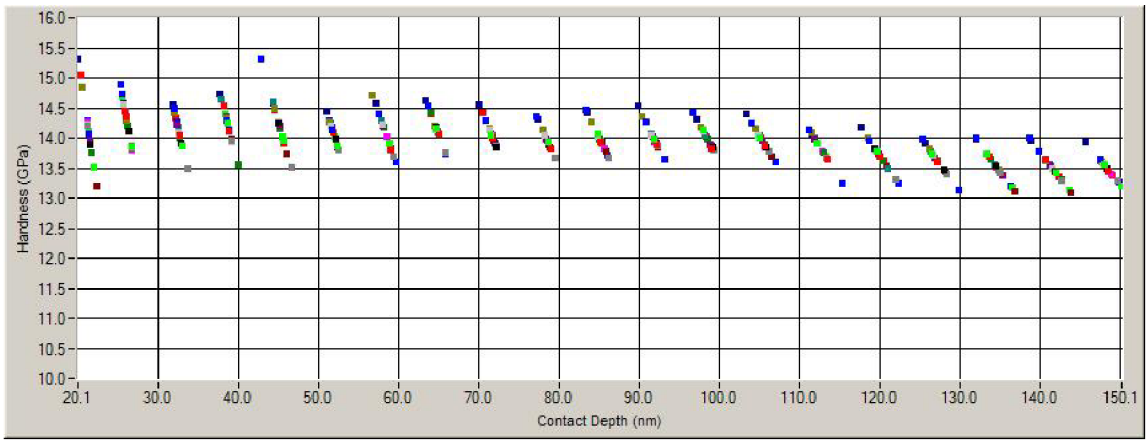
Hrúbka vrstiev je malá, pohybuje sa v rozmedzí $150 - 400$ nm. To môže značne sťažiť meranie nanoindentorom. Pri väčších hĺbkach vniku hrotu do vrstvy sa prejaví vplyv podkladového materiálu. Naše vrstvy boli deponované na kremík, ktorý má menšiu tvrdosť. Pri veľmi malých hĺbkach sú výsledky ovplyvnené tvarom hrotu indentoru. Pri výbere hĺbky vniku je preto nutné zvoliť kompromis medzi týmito javmi. V našom prípade budeme brať do úvahy hodnoty namerané pri hĺbke vniku 20 nm.

Na obrázku 2.33 vidíme závislosť tvrdosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 41A (0 V, bez vyhrievania). V hĺbke 20 nm tvrdosť vrstvy nedosahuje ani 15,5 GPa, čo je výrazne menej ako očakávaná hodnota 29 GPa. Redukovaný modul pružnosti (obr. 2.34) sa pohybuje okolo hodnoty 185 GPa, čo opäť nezodpovedá vypočítanej hodnote 324 GPa. Tieto výsledky nie sú veľmi prekvapivé, keďže sa nejedná o kryštalickú vrstvu. Na obrázku 2.35 vidíme 16 vtiskov pripravených záťažou 10 mN Berkovichovým hrotom. Hromadenie materiálu (pile up) na okrajoch vtiskov by mohlo naznačovať kujnosť materiálu.

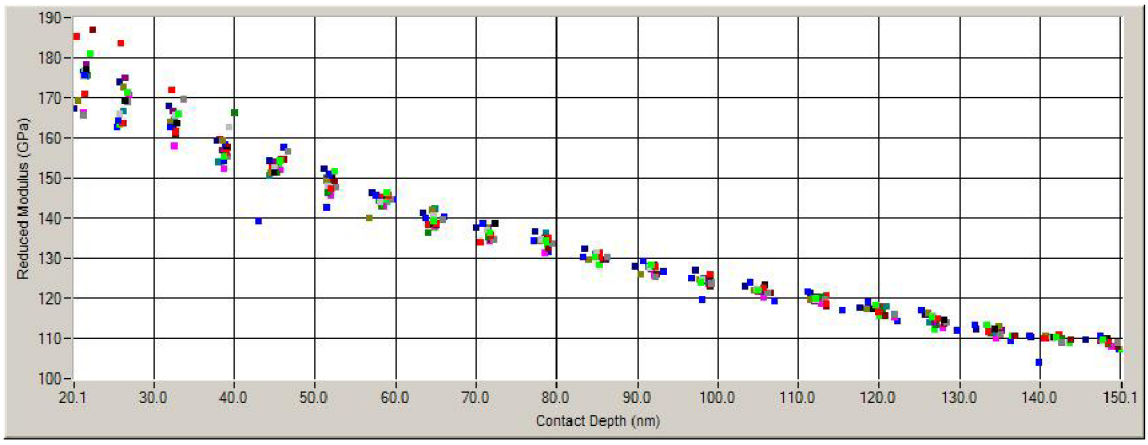
Na obrázku 2.36 vidíme závislosť tvrdosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 43A (-200 V, bez vyhrievania). V hĺbke 20 nm tvrdosť vrstvy dosahuje hodnoty okolo 22 GPa, čo je ešte stále menej ako očakávaných 29 GPa. Oproti prípadu bez predpätia tvrdosť vrstvy vzrástla o 6,5 GPa (42% hodnoty bez predpätia). Redukovaný modul pružnosti (obr. 2.37) sa pohybuje okolo hodnoty 220 GPa, čo opäť nezodpovedá vypočítanej hodnote 324 GPa. Aj v tomto prípade ale pozorujeme výrazné zlepšenie. Oproti prípadu bez predpätia redukovaný modul pružnosti vzrástol o 35 GPa (19%). Na obrázku 2.38 vidíme 9 vtiskov pripravených záťažou 10 mN Berkovichovým hrotom. Hromadenie materiálu (pile up) na okrajoch vtiskov a absencia pozorovateľných prasklín by opäť mohla naznačovať kujnosť materiálu. Zistili

sme, že vrstva pripravená pri predpätí $-200\,\mathrm{V}$ má výrazne lepšiu tvrdosť a redukovaný modul pružnosti ako vrstva pripravená pri rovnakých podmienkach, ale bez predpätia. Použité predpätie dodá vrstve energiu potrebnú na kryštalizáciu, čo zvýši jej tvrdosť. Napriek tomu sú namerané hodnoty výrazne nižšie ako vypočítané. Dôvodom je pravdepodobne nesprávna stechiometria vrstvy.

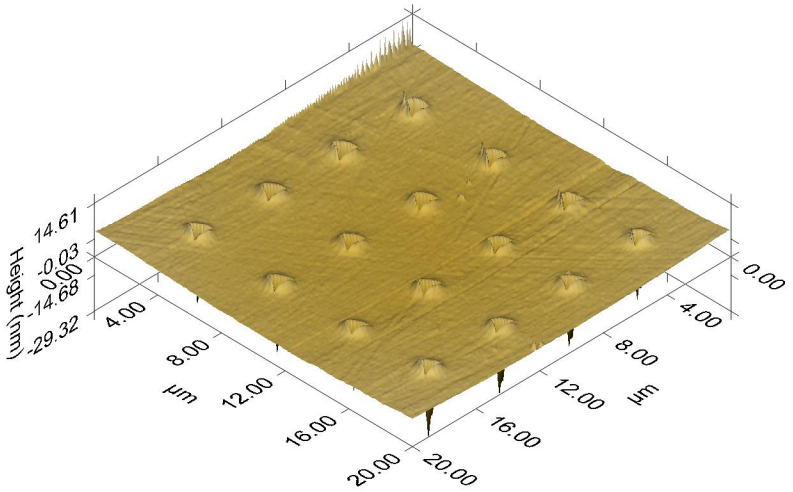
Na obrázku 2.39 vidíme závislosť tvrdosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 47E (0 V, 550°C). V hĺbke 20 nm tvrdosť vrstvy dosahuje hodnoty okolo 25 GPa. Táto hodnota sa blíži očakávanej hodnote 29 GPa. Oproti prípadu bez vyhrievania tvrdosť vrstvy vzrástla o 9,5 GPa (61% hodnoty bez vyhrievania). Redukovaný modul pružnosti (obr. 2.40) sa pohybuje okolo hodnoty 270 GPa, čo ešte stále nezodpovedá vypočítanej hodnote 324 GPa. Aj v tomto prípade ale pozorujeme výrazné zlepšenie. Oproti prípadu bez vyhrievania redukovaný modul pružnosti vzrástol o 85 GPa (46%). Na obrázku 2.41 vidíme 16 vtiskov pripravených záťažou 10 mN Berkovichovým hrotom. Hromadenie materiálu (pile up) na okrajoch vtiskov by opäť mohlo naznačovať kujnosť materiálu. Opäť taktiež nepozorujeme žiadne praskliny. Zistili sme, že vrstva pripravená pri teplote 550°C má výrazne lepšiu tvrdosť a redukovaný modul pružnosti ako vrstva pripravená pri rovnakých podmienkach ale bez predpätia, ale aj ako vrstva pripravená bez vyhrievania s predpätím $-200\,\mathrm{V}$. Zvýšená teplota dodá vrstve energiu potrebnú na kryštalizáciu, čo zvýši jej tvrdosť. Napriek tomu sú namerané hodnoty nižšie ako vypočítané. Tak ako v predchádzajúcom prípade to môže byť spôsobené nesprávnou stechiometriou vrstvy.



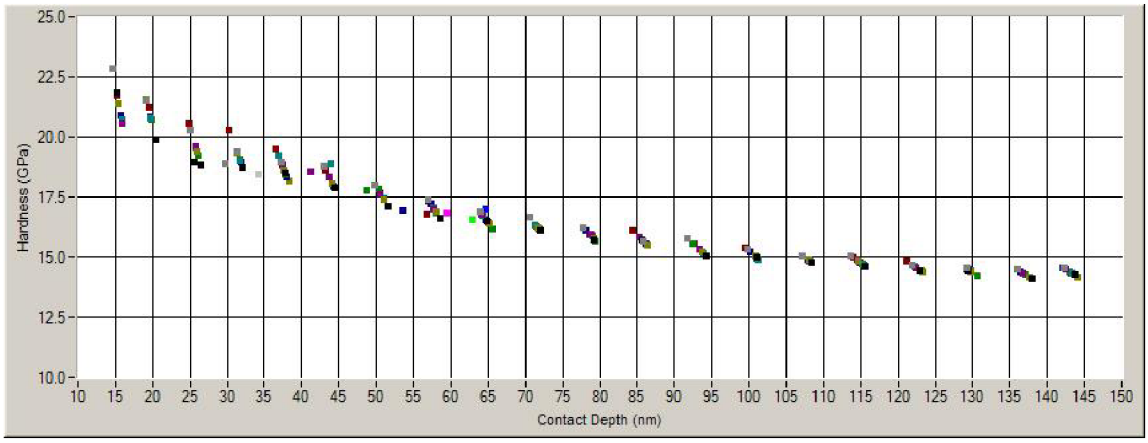
Obr. 2.33: Závislosť tvrdosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 41A (0 V).



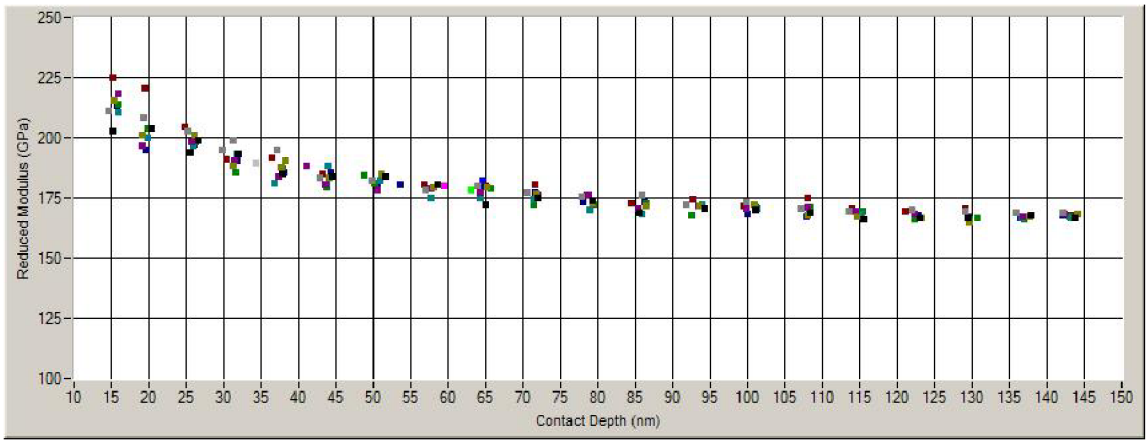
Obr. 2.34: Závislosť redukovaného modulu pružnosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 41A (0 V).



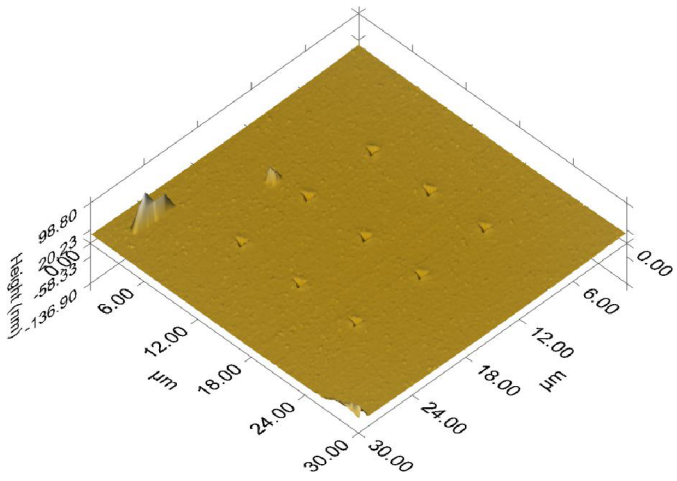
Obr. 2.35: 16 vtiskov pripravených záťažou 10 mN Berkovichovým hrotom do vrstvy 41A (0 V).



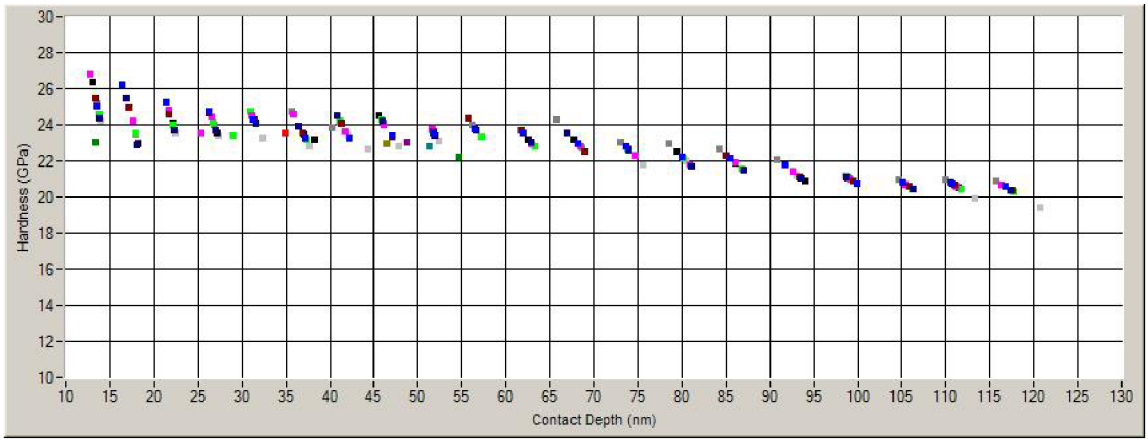
Obr. 2.36: Závislosť tvrdosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 43A (−200 V).



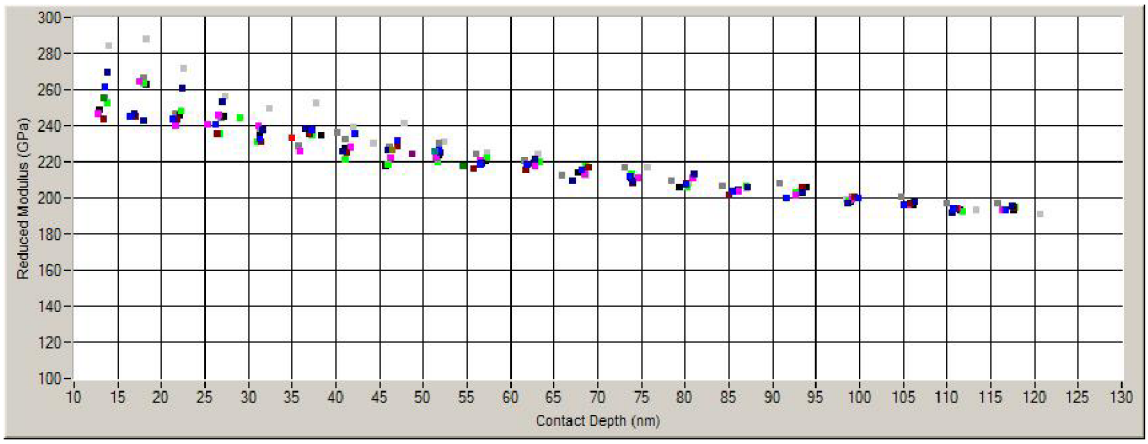
Obr. 2.37: Závislosť redukovaného modulu pružnosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 43A (−200 V).



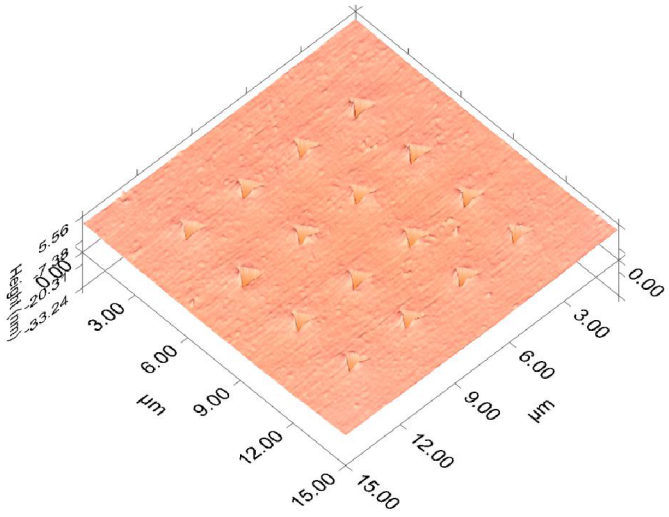
Obr. 2.38: 9 vtiskov pripravených záťažou 10 mN Berkovichovým hrotom do vrstvy 43A (−200 V).



Obr. 2.39: Závislosť tvrdosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 47E (0 V, 550°C).



Obr. 2.40: Závislosť redukovaného modulu pružnosti na kontaktnej hĺbke pre vrstvu 47E (0 V, 550°C).



Obr. 2.41: 16 vtiskov pripravených záťažou 10 mN Berkovichovým hrotom do vrstvy 47E (0 V, 550°C).

Záver

Našim cieľom bolo deponovať kryštalické Mo_2BC pri nízkej teplote. Aby vznikla kryštalická vrstva, je nutné vrstve dodať dostatočnú energiu. Energia dodaná vrstve sa môže zväčšiť zvýšením teploty alebo zvýšením množstva a energie dopadajúcich iónov. Preto sme hľadali konfiguráciu s najväčším počtom dopadajúcich iónov na jednotku plochy. Zistili sme, že počet iónov sa výrazne zvýši, ak pri depozícii namiesto jednosmerného napätia na C terči použijeme pulzy. Z ďalších meraní sme zistili, že tok iónov rastie s frekvenciou pulzov a klesá s rastúcou striedou. Z týchto výsledkov vyplýva, že najvyšší tok iónov má pulz 350 kHz $T_{off} = 1$ µs ($\eta = 65\%$). Taktiež sme skúmali vplyv predpätia na tok iónov na plochu a zistili, že pri zapnutom predpätí sa tok iónov výrazne nemení. Vďaka predpätiu je energia dopadajúcich iónov rádovo vyššia. Pre stabilitu procesu je dôležité aby sa jednotlivé terče navzájom neovplyvňovali. Preto sme skúmali aký účinok má zmena pulzu na C terči na napätia na jednotlivých terčoch a ako ovplyvňuje zmena výkonu na jednom terči napätia na ostatných terčoch. Zistili sme, že zmeny napätí sú zanedbateľné a proces je pomerne stabilný.

Aby sme zistili vplyv teploty substrátu a predpätia na vlastnosti a zloženie vrstiev, deponovali sme niekoľko vrstiev pri rôznych hodnotách predpätia a teploty. Našim cieľom bolo vytvoriť kryštalické vrstvy, takže sme ich štruktúru skúmali pomocou röntgenovej difrakcie. Zistili sme, že kryštalické Mo_2BC vrstvy vznikli pri dvoch depozíciách. Prvá pri vyhriatí substrátu na 550°C a druhá, pre nás zaujímavejšia, pri hodnote predpätie 200 V. V týchto prípadoch ale kryštalická vrstva nevznikla rovnomerne na celom držiaku substrátu, ale len na niektorých pozíciách. To je spôsobené tým, že chemické zloženie vrstvy sa mení v závislosti na polohe na držiaku substrátu. Predpätie rozprašuje deponovanú vrstvu. Zo simulácie v programe SRIM sme zistili, že prvky sa nerozprašujú rovnomerne, čím sa mení zloženie vrstvy. Preto pri zvýšenej teplote vznikla kryštalická vrstva na inej pozícii ako pri použití predpätia. Ďalej sme skúmali rozdiely medzi štruktúrou povrchu amorfnej vrstvy pripravenej bez predpätia a kryštalickej vrstvy pripravenej s predpätím 200 V. Obe vrstvy sú veľmi hladké, nepozorovali sme na nich praskliny ani delaminácie. Zatiaľ čo pri amorfnej vrstve sme nepozorovali žiadnu štruktúru, pri kryštalickej sa určitá štruktúra objavila. Okrem toho sme na nej pozorovali pyramídkovité výbežky. Keďže vrstvy sú pre nás zaujímavé hlavne vďaka ich mechanickým vlastnostiam, skúmali sme tieto pomocou nanoindentácie. Porovnávali sme amorfnú vrstvu vytvorenú bez predpätia a vyhrievania substrátu s kryštalickými vrstvami, z ktorých jedna bola vytvorená pri teplote 550°C a druhá pri použití predpätia 200 V. Potvrdili sme, že kryštalické vrstvy majú väčšiu tvrdosť a relatívny modul pružnosti ako amorfná vrstva. Ani tak však vrstvy nedosahovali očakávanú tvrdosť. To je pravdepodobne spôsobené nesprávnou stechiometriou vrstvy.

Seznam použité literatury

[1] J. Emmerlich, D.Music,M. Braun, P. Fayek, F. Munnik, J.M. Schneider, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 185406.

[2] H. Bolvardi, J. Emmerlich, S. Mráz, M. Arndt, H. Rudigier, J. M. Schneider: Thin Solid Films 542 (2013) 5–7

[3] POWELL, R.A., ROSSNAGEL, S.M. *Thin films: PVD for Microelectronics. vol. 26. San Diego(California)*: Academic Press, 1999. 402 p. ISBN 0-12-533026-X

[4] J. A. Bittencourt *Fundamentals of Plasma Physics, Third Edition*: Springer-Verlag New York, 2004. ISBN 978-0-387-20975-3

[5] Y. Pauleau *Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization, and Applications*: Springer Science & Business Media, 1996. ISBN 0-7923-4380-8

[6] J. A. Venables *Introduction to Surface and Thin Film Processes*: Cambridge University Press, 2000. ISBN 0-521-62460-6

[7] J. A. Thornton *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*: J. Vac. Sci. Technol. 11, 666 (1974)

[8] L. Reimer *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*: Springer Science & Business Media, 1998. ISBN 3-540-63976-4

[9] J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, J. R. Michael *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*: Springer Science & Business Media, 2003. ISBN 978-0-306-47292-3

[10] B. Bhushan *Springer Handbook of Nanotechnology*: Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 3-540-29857-6

[11] Ch. Kittel *Introduction to Solid State Physics*: John Wiley & Sons; 8th Edition edition, 2004. ISBN 047141526X

[12] B. Fultz, J. M. Howe *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 3642297609

[13] A. Michelmore, D. A. Steele, J. D. Whittle, J. W. Bradleyb and R. D. Shorta *Nanoscale deposition of chemically functionalised films via plasma polymerisation*: RSC Adv., 2013

[14] Y.T. Pei, C.Q. Chen, K.P. Shaha, J.Th.M. De Hosson, J.W. Bradley, S.A. Voronin, M. Čada *Microstructural control of TiC/a-C nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering*: Acta Materialia 56 (2008) 696–709

[15] J. Ziegler *SRIM 2008*. [program]. [Cit. 2015-5-5]. Dostupné na: <http://www.srim.org/>