

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Dizertační práce

2018

Ing. Veronika Šímová

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

**MULTIKOMPONENTNÍ VRSTVY S VYSOKOU
TEPLOTNÍ STABILITOU PŘIPRAVENÉ
PULZNÍM REAKTIVNÍM MAGNETRONOVÝM
NAPRAŠOVÁNÍM**

Ing. Veronika Šímová

Dizertační práce

k získání akademického titulu doktor

v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev

Školitel: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Katedra fyziky

Plzeň 2018

University of West Bohemia in Pilsen

Faculty of Applied Sciences

**MULTICOMPONENT FILMS
WITH HIGH-TEMPERATURE STABILITY
PREPARED BY PULSED REACTIVE
MAGNETRON SPUTTERING**

Ing. Veronika Šímová

A thesis

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

Supervisor: Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Department of Physics

Plzeň 2018

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

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

Při této příležitosti bych ráda poděkovala svému školiteli prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za cenné rady a pečlivé vedení během mého doktorského studia i při zpracování této práce. Děkuji také všem kolegům z Katedry fyziky ZČU za vytvoření přátelského prostředí a přínosnou spolupráci. V neposlední řadě bych také chtěla poděkovat své rodině a přátelům za všestrannou podporu během mého studia.

V Plzni dne 5.10.2018

.....

Obsah

1	Úvod	7
2	Současný stav problematiky	8
2.1	Vysokoteplotní materiály a jejich aplikace	8
2.2	Materiály na bázi diboridů přechodových kovů	9
2.3	Vrstvy Si–B–C–N	11
2.4	Silikáty vzácných zemin	13
3	Cíle dizertační práce	16
4	Zvolené metody zpracování	17
4.1	Experimentální zařízení pro přípravu vrstev	17
4.1.1	Vakuová komora	17
4.1.2	Čerpací systém	17
4.1.3	Měření tlaků a regulace složení plyné směsi	18
4.1.4	Magnetron a pulzní zdroj napětí	18
4.1.5	Složený terč	18
4.1.6	Držák substrátů a substráty	18
4.1.7	Přehled použitých depozičních parametrů	20
4.2	Metody pro charakterizaci připravených vrstev	20
4.2.1	Tloušťka a vnitřní pnutí vrstev	20
4.2.2	Struktura a mikrostruktura vrstev	21
4.2.3	Prvkové složení vrstev	21
4.2.4	Ab-initio výpočty struktury vrstev	22
4.2.5	Morfologie povrchu vrstev	23
4.2.6	Mechanické vlastnosti vrstev	23
4.2.7	Tribologické vlastnosti vrstev	26
4.2.8	Elektrická rezistivita vrstev	26
4.2.9	Optické vlastnosti vrstev	27
4.2.10	Oxidační odolnost vrstev ve vzduchu	27
5	Výsledky a diskuze	29
5.1	Závislost vlastností vrstev M–Si–B–C–N (M = Ti, Zr, Hf) na výběru kovového prvku: experimentální a ab-initio studie	29
5.1.1	Struktura vrstev M–Si–B–C–N	29
5.1.2	Vazebná struktura vrstev M–Si–B–C–N	30
5.1.3	Elektrické a optické vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N	32
5.1.4	Mechanické vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N	34
5.1.5	Oxidační odolnost vrstev M–Si–B–C–N ve vzduchu	34

5.2	Vrstvy Hf–B–Si–C–N s řízenou elektrickou vodivostí a optickou transparentností, a s vysokou oxidační odolností do 1600 °C	36
5.2.1	Výbojové charakteristiky při depozici vrstev	36
5.2.2	Prvkové složení a struktura vrstev Hf–B–Si–C–N	37
5.2.3	Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí vrstev Hf–B–Si–C–N	39
5.2.4	Tribologické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–C–N	40
5.2.5	Elektrické a optické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–C–N	40
5.2.6	Vysokoteplotní chování vrstev Hf–B–Si–C–N ve vzduchu	42
5.3	Vysokoteplotní nevodivé vrstvy Hf–B–Si–X–C–N (X = Y, Ho) s vysokou optickou transparentností	51
5.3.1	Prvkové složení a struktura vrstev Hf–B–Si–X–C–N	51
5.3.2	Mechanické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–X–C–N	53
5.3.3	Elektrické a optické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–X–C–N	53
5.3.4	Oxidační odolnost vrstev Hf–B–Si–X–C–N ve vzduchu	54
5.4	Multikomponentní vrstvy Hf–B–Si–X–C–N (X = Mo, Zr, Ta) se zvýšenou elektrickou vodivostí	57
5.4.1	Prvkové složení a struktura vrstev Hf–B–Si–X–C–N	57
5.4.2	Mechanické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–X–C–N	59
5.4.3	Elektrické a optické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–X–C–N	59
5.4.4	Oxidační odolnost vrstev Hf–B–Si–X–C–N ve vzduchu	60
6	Závěr	62
7	Přehled literatury	64
	Seznam použitých symbolů a zkratk	71
	Anotace	73
	Annotation	75

1 Úvod

S rozvojem technologií roste také poptávka po novým materiálech splňujících stále náročnější požadavky. V posledních desetiletích obzvláště narostl zájem o tenkovrstvé materiály a metody jejich přípravy. Ty lze v současné době rozdělit na metody fyzikální depozice z plynné fáze, označované zkratkou PVD („Physical Vapor Deposition“), a metody chemické depozice z plynné fáze, zkráceně CVD („Chemical Vapor Deposition“). Pokud jde o metody PVD, velice rozšířené je dnes magnetronové naprašování s různými obměnami.

Pokrok v oblasti metod přípravy tenkovrstvých materiálů také významně rozšířil množství různých materiálů, které se s jejich pomocí dají připravit. Od čistých kovů bylo možné postupně přejít ke sloučeninám, a to nejen k binárním systémům (např. TiN či TiO₂), ale také k multikomponentním systémům s vyšším počtem prvků (např. Ti–Al–Si–N, Si–B–C–N), což poskytuje mnohem širší možnosti ovlivňovat vlastnosti materiálů. S tím však také souvisí rostoucí nároky kladené na materiály, a to nejen z hlediska jejich funkčních vlastností, ale také z hlediska ekonomického a ekologického. To se týká např. energetického, automobilového, leteckého a kosmického průmyslu využívajícího různé typy tepelných motorů a turbín, kde je kladen velký důraz na zvýšení účinnosti těchto zařízení. Vyšší účinnost je však spojena s rostoucí pracovní teplotou, které musí použité materiály odolávat. Proto je snahou vyvíjet materiály, které budou schopny dlouhodobě (tisíce hodin) odolávat velmi vysokým teplotám (≥ 1500 °C), a to navíc často ve velmi agresivním prostředí.

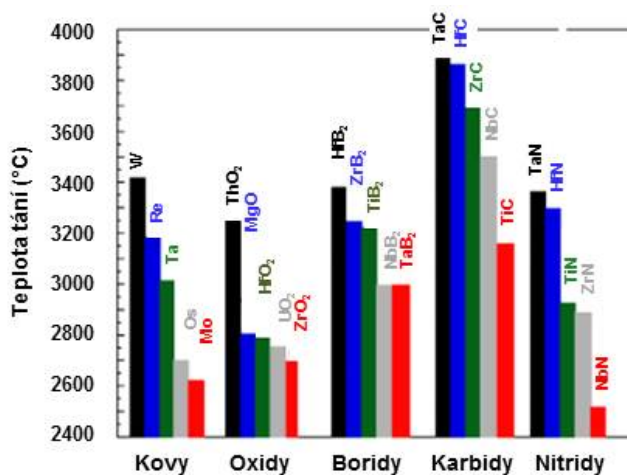
Předložená dizertační práce se zabývá přípravou a charakterizací multikomponentních vrstev schopných odolávat náročným podmínkám. Vrstvy byly vytvořeny pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování. První část práce je zaměřena na zkoumání vlivu kovového prvku na vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N (M = Ti, Zr, Hf). Zahrnuje porovnání experimentálních výsledků s ab-initio výpočty. Druhá část práce je věnována studiu vrstev Hf–B–Si–C–N vykazujících velmi vysokou oxidační odolnost na vzduchu až do 1500 °C v kombinaci s dostatečně vysokou tvrdostí, a elektrickou vodivostí nebo optickou transparentností. Ve třetí části jsou prezentovány výsledky získané pro vysokoteplotní nevodivé vrstvy Hf–B–Si–X–C–N (X = Y, Ho), u kterých bylo dosaženo poměrně vysoké tvrdosti a také vysoké optické transparentnosti. V poslední části práce je popsána příprava a vlastnosti multikomponentních vrstev Hf–B–Si–X–C–N (X = Mo, Zr, Ta), které vykazují dostatečně vysokou tvrdost a zároveň zvýšenou elektrickou vodivost.

Dizertační práce vznikla v laboratořích Evropského centra excelence NTIS („Nové technologie pro informační společnost“) na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni při řešení projektů SGS–2013–045 (2013–2015): „Nové tenkovrstvé materiály a plazmové deponiční systémy“, SGS–2016–056 (2016–2018): „Nové nanostrukturní tenkovrstvé materiály vytvářené plazmovými technologiemi“, GA ČR–14–03875S (2014–2016): „Nanostrukturní multifunkční povlaky připravené užitím silně ionizovaného pulzního plazmatu“ a GA ČR–17–08944S (2017–2019): „Nanostrukturní povlaky syntetizované užitím vysoce reaktivního pulzního plazmatu“.

2 Současný stav problematiky

2.1 Vysokoteplotní materiály a jejich aplikace

Materiály vhodné pro použití za velmi vysokých teplot jsou označovány zkratkou UHTC („Ultra-High Temperature Ceramics“). Podle nejčastější definice se jedná o materiály s teplotou tání vyšší než 3000 °C [1–3]. Tento základní požadavek splňuje jen velmi málo prvků a sloučenin, jak je ukázáno na obr. 2.1. Pro aplikace vysokoteplotních materiálů je však bod tání pouze jedním z kritérií, podle něhož jsou materiály vybírány. Další velmi důležitou podmínkou je především pomalý průběh oxidace či také např. odolnost vůči teplotním šokům.



Obrázek 2.1: Porovnání teplot tání různých skupin materiálů. Některé boridy, karbidy a nitridy mají teplotu tání vyšší než 3000 °C a patří do skupiny materiálů označovaných UHTC. Převzato a upraveno z [1].

Zájem o vysokoteplotní materiály vzrostl především v 60. letech, což bylo spojeno s leteckým a vesmírným průmyslem. Výzkum se v té době soustředil především na materiály na bázi SiC a Si₃N₄, u kterých se při oxidaci vytváří ochranná vrstva SiO₂ bránící difuzi kyslíku. V posledních letech se výzkum věnuje pokročilým materiálům pro aplikace v oblasti nadzvukových letů a pro příští generace raketových motorů. Intenzivně zkoumanou skupinou materiálů jsou karbidy, nitridy a boridy přechodových kovů IV. a V. skupiny [1–4], obzvláště pak materiály na bázi diboridů ZrB₂ či HfB₂ a také ZrB₂-SiC a HfB₂-SiC (viz další kapitola 2.2). Výběrem vhodných materiálů pro aplikace spojené s nadzvukovými lety se zabývá např. studie [5], která popisuje oxidační chování různých skupin materiálů patřících do skupiny UHTC. Pro vysokou oxidační odolnost za vysokých teplot je žádoucí, aby se při oxidaci materiálu vytvářela oxidová vrstva obsahující několik složek – žáruvzdorný oxid obklopený amorfni skelnou vrstvou, jak bylo pozorováno např. u materiálů na bázi ZrB₂-SiC a HfB₂-SiC, u kterých bylo prokázáno velmi dobré oxidační chování až do teplot nad 1600 °C. Dalšími vhodnými kandidáty mohou dle [5] být např. sloučeniny Y, Sc a vzácných zemin, které také vytváří žáruvzdorné oxidy.

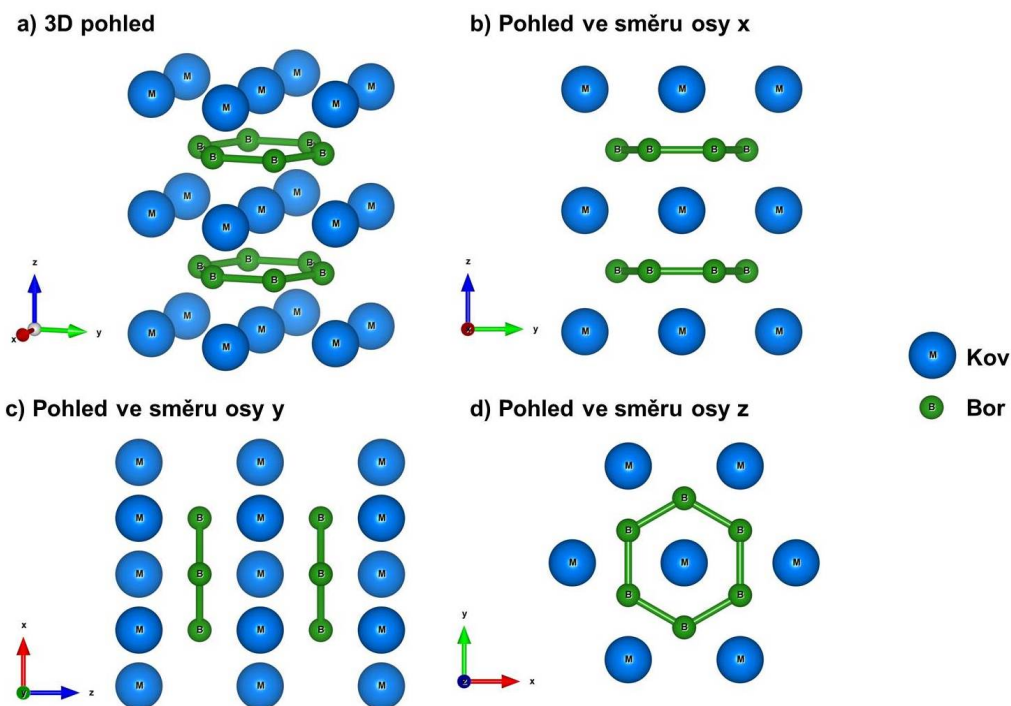
Jednou z požadovaných aplikací vysokoteplotních keramických materiálů jsou v oblasti nadzvukových letů ostré náběžné hrany, kde mohou teploty dosahovat až 2000 °C a více. Proto je

vyžadováno odvedení tepla po povrchu materiálu, avšak nikoli směrem dovnitř. Další oblastí je vysokoteplotní elektronika, kde mohou být vysokoteplotní materiály použity pro ochranu senzorů, je-li možné jejich odolnost vůči vysokým teplotám zkombinovat s optickou transparentností, příp. elektrickou vodivostí (aktivní senzory). Uplatnění mohou vysokoteplotní materiály nalézt také v oblasti moderních plynových turbín, kde je z důvodu zvyšování účinnosti snahou dosáhnout nejen vyšších teplot, ale také řídit radiální vůli (tzv. „tip clearance“), tj. vzdálenost mezi lopatkami turbíny a stěnou statoru. Pro dosažení maximálního výkonu by tato vzdálenost měla být co nejmenší, avšak nikdy nesmí dojít k dotyku. Lze ji měřit na základě kapacit mezi lopatkami a státorem, je-li na jejich povrch nanesen dostatečně elektricky vodivý (a odolný) materiál [6].

2.2 Materiály na bázi diboridů přechodových kovů

Diboridy přechodových kovů IV.B skupiny (TiB_2 , ZrB_2 či HfB_2) se vyznačují vysokými teplotami tání ($> 3000^\circ\text{C}$). Patří tedy do skupiny materiálů označovaných UHTC. Navíc vykazují unikátní kombinaci chemické stability, vysoké tvrdosti, vysoké elektrické a tepelné vodivosti, odolnosti vůči erozi a korozi. Proto jsou vhodné pro použití v leteckém a vesmírném průmyslu jako ochrana komponent vystavených vysokým teplotám a agresivním prostředím [1].

V posledních letech byla pozornost věnována především materiálům na bázi ZrB_2 , a to kvůli jeho nižší objemové hustotě (která je důležitá zejména v leteckém a vesmírném průmyslu), a také výrazně nižší ceně v porovnání s materiály na bázi HfB_2 , mezi jehož významné přednosti patří vyšší teplota tání, oxidační odolnost a tepelná vodivost [1].



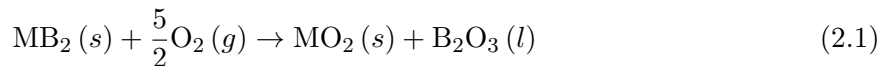
Obrázek 2.2: Typická hexagonální struktura typu AlB_2 diboridů Zr a Hf.

Výjimečné vlastnosti těchto materiálů jsou úzce provázány s jejich strukturou a vazbami v materiálu. Struktura diboridů ZrB_2 a HfB_2 je téměř shodná. Jak lze vidět na obr. 2.2, jedná se o hexagonální strukturu typu AlB_2 (prostorová grupa $P6/mmm$), v níž se periodicky střídají vrstvy atomů B uspořádaných do šestiúhelníku podobně jako u grafitu, s vrstvami hexagonálně uspořádaných atomů přechodového kovu s jedním atomem kovu uprostřed (tzv. „hexagonal close-packed” struktura). Každý atom přechodového kovu je obklopen 6 dalšími atomy kovu ve své rovině a 12 atomy B (6 atomů pod a 6 atomů nad danou rovinou). Každý atom B má 3 nejbližší sousedy ve své rovině a je obklopen 6 atomy kovu (3 atomy pod a 3 atomy nad danou rovinou). Parametry mřížek a další vlastnosti pro ZrB_2 a HfB_2 jsou shrnuty v tab. 2.1.

Tabulka 2.1: Základní vlastnosti diboridů Zr a Hf. Převzato z [1].

	ZrB ₂	HfB ₂
Mřížkový parametr a [Å]	3,17	3,14
Mřížkový parametr c [Å]	3,53	3,47
Objemová hustota [g/cm ³]	6,12	11,21
Teplota tání [°C]	3245	3380
Tvrдость [GPa]	23	28
Youngův modul pružnosti [GPa]	489	480
Měrný elektrický odpor [10^{-6} Ωm]	0,10	0,11
Tepelná vodivost [W/mK]	60	104
Koeficient tepelné roztažnosti [10^{-6} K ⁻¹]	5,9	6,3

Jelikož se materiály na bázi ZrB_2 i HfB_2 jeví jako velice slibné pro použití za vysokých teplot, je zvláštní pozornost věnována také jejich oxidačnímu chování, které je popsáno v článku [7]. Během ohřevu těchto materiálů za přítomnosti kyslíku dochází k jejich oxidaci dle rovnice:



kde M označuje Zr nebo Hf. Důsledkem oxidace je vytvoření oxidové vrstvy na povrchu materiálu, která se skládá ze dvou fází: z porézního oxidu kovu v pevném skupenství a skelné fáze oxidu B v kapalném skupenství, která vyplňuje póry MO_2 . Tato souvislá povrchová oxidová vrstva tvoří efektivní bariéru vůči průniku kyslíku a oxidaci MB_2 , a chrání tak materiál před další oxidací a výraznou degradací. Dále je oxidační chování a složení oxidové vrstvy závislé na teplotě – lze rozlišit tři teplotní režimy [7]:

1. Nižší teploty ($\lesssim 1000^\circ\text{C}$). Oxidová vrstva se skládá z porézního MO_2 , jehož póry jsou vyplněny skelným B_2O_3 , a na jejich povrchu se nachází vnější spojitá vrstva B_2O_3 .
2. Střední teploty ($\sim 1000^\circ\text{C}$ až $\sim 1800^\circ\text{C}$). Při teplotách okolo 1100°C přestává být B_2O_3

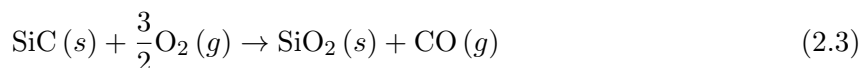
stabilní, a začíná se kromě oxidace projevovat také proces jeho vytěkávání:



To se projeví tím, že z povrchu nejprve zmizí vnější vrstva B_2O_3 , a poté vytěkává i B_2O_3 vyplňující póry oxidu kovu. Důsledkem je pórovitá struktura krystalického oxidu kovu, která již nemůže zcela plnit ochrannou funkci a dochází tak k rychlé oxidaci diboridu Zr či Hf.

3. Vysoké teploty ($\gtrsim 1800$ °C). V oxidové vrstvě se již nenachází (téměř) žádný B_2O_3 , což umožňuje snadnou difuzi kyslíku skrze póry oxidu přechodového kovu, a tedy i rychlou oxidaci.

Další výzkum materiálů na bázi ZrB_2 a HfB_2 ukázal, že přidáním SiC lze významně zvýšit jejich oxidační odolnost za vysokých teplot [5, 8–10]. Při ohřevu materiálů ZrB_2 –SiC a HfB_2 –SiC totiž kromě výše uvedených reakcí dochází k reakci:



Tato reakce má za následek přítomnost amorfního SiO_2 v oxidové vrstvě, který spolu s B_2O_3 vytváří borosilikátové sklo vyplňující póry v oxidu kovu. Vzniklé borosilikátové sklo je mnohem stabilnější (při teplotách nad 1100 °C) než samotný oxid B_2O_3 a tvoří tak efektivní bariéru vůči difuzi kyslíku za vysokých teplot. Optimální obsah SiC by měl být v rozmezí 20–30 obj.% [11–13], jelikož dochází nejen k oxidaci Si, ale také C a vzniku CO (příp. také CO_2), což vede ke zhoršení oxidační odolnosti materiálů.

2.3 Vrstvy Si–B–C–N

Amorfní materiály Si–B–C–N mají vysoký potenciál pro uplatnění v mnoha oblastech, jelikož vykazují mimořádné vlastnosti, mezi které patří především jejich vysoká teplotní stabilita a oxidační odolnost ve vzduchu [14–17], dále také vysoká tvrdost [15, 18–21], nízká elektrická [22] a tepelná [23] vodivost, nízký koeficient teplotní roztažnosti [24], a nízké vnitřní pnutí [18, 20, 25]. Navíc lze (na základě jejich složení) řídit jejich elektrické a optické vlastnosti, a získat tak materiály nevodivé a opticky transparentní [15, 21, 26] či materiály s nenulovou elektrickou vodivostí. Díky těmto vlastnostem jsou materiály Si–B–C–N vhodné pro použití jako vysokoteplotní ochranné povlaky, v oblasti elektroniky a optoelektroniky. Mohou být použity také jako tepelné bariéry (TBC – „Thermal Barrier Coatings“), tedy povlaky pro vysokoteplotní ochranné systémy v leteckém a kosmickém průmyslu, ale také např. na povrchy řezných nástrojů.

Materiály Si–B–C–N byly v minulosti často připravovány termolýzou [18, 19, 27, 28], která však vyžaduje vysoké teploty (> 1000 °C). Na našem pracovišti byly materiály Si–B–C–N intenzivně zkoumány v tenkovrstvé podobě a byly připravovány pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Cílem bylo optimalizovat podmínky přípravy vrstev Si–B–C–N a jejich

složení tak, aby bylo dosaženo co nejlepších vlastností vrstev s ohledem na jejich možné aplikace (zejména s důrazem na vysokoteplotní chování). Níže jsou shrnuty výsledky, kterých bylo dosaženo a na které později navazoval další výzkum na našem pracovišti.

Pro přípravu vrstev Si-B-C-N za optimalizovaných podmínek [26] bylo použito pulzní reaktivní magnetronové naprašování z terče 25 % B₄C + 75 % Si ve směsi 50 % Ar + 50 % N₂ o celkovém tlaku 0,5 Pa. Substráty na plovoucím potenciálu byly vyhřívány na teplotu 350 °C. Průměrný výkon na terči o rozměrech 127 × 254 mm² byl 500 W, opakovací frekvence napěťových pulzů byla 10 kHz, délka napěťových pulzů byla zvolena 85 μs (tj. střída 85 %) s ohledem na potlačení vzniku mikrooblouků na terči, a to na základě odhadů kritické doby pro průraz nevodivých vrstev vznikajících na terči při reaktivním naprašování a vzniku mikrooblouku (detaily v [26]).

Připravené vrstvy o složení Si₃₀₋₃₂B₁₀₋₁₂C₂₋₄N₄₉₋₅₁ měly tloušťku přibližně 2 μm, tvrdost $H = 22$ GPa, efektivní Youngův modul pružnosti $E^* = 170$ GPa a elastické zotavení $\eta = 75$ %. Vrstvy vykazovaly velmi vysokou oxidační odolnost ve vzduchu až do 1600 °C, hmotnostní přírůstek (související s vytvořením povrchové oxidové vrstvy) byl jen 15 μg/cm². Amorfni struktura původní vrstvy (pod povrchovým oxidem), která je klíčová pro vysokou oxidační odolnost materiálu, byla udržena až do teploty 1700 °C. Mikrostruktura vrstev Si₃₀₋₃₂B₁₀₋₁₂C₂₋₄N₄₉₋₅₁ po jejich ohřevu ve vzduchu do 1700 °C byla zkoumána také pomocí HRTEM [29]. U vyšetřovaných vzorků byla pozorována třívrstevná struktura skládající se z původní vrstvy Si-B-C-N, přechodové nanokompozitní vrstvy obsahující nanokrystaly h-BN v amorfni matici SiO_x, a amorfni povrchové vrstvy SiO_x. Na rozhraní s původní vrstvou Si-B-C-N byla zjištěna vysoká koncentrace částic h-BN o velikosti 2-5 nm rozptýlených v okolní amorfni matici SiO_x, které dohromady působí jako účinná difuzní bariéra, a tak si původní nezoxidovaná vrstva mohla zachovat svoji původní amorfni strukturu a složení i po ohřevu ve vzduchu až do 1700 °C.

Vrstvy Si₃₀₋₃₂B₁₀₋₁₂C₂₋₄N₄₉₋₅₁ vykazovaly také velmi vysokou teplotní stabilitu při ohřevu v inertních plynech a vysokou optickou transparentní (extinkční koeficient $k_{550} = 3 \times 10^{-4}$).

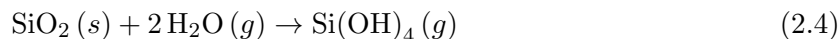
Na dosažené výsledky bylo později na našem pracovišti navázáno přidáním kovu do vrstev na bázi Si-B-C(-N) za účelem kombinace vysoké oxidační odolnosti těchto materiálů s elektrickou vodivostí. V pracích [30, 31] byly publikovány výsledky získané pro vrstvy Hf-B-Si-C připravené pulzním magnetronovým naprašováním z terče B₄C s 15% podílem Hf a 0-50% podílem Si v erozní zóně v čistém argonu. Podíl Si v erozní zóně terče, a tedy i obsah Si ve vrstvách, měl významný vliv na strukturu a vlastnosti vrstev. Vrstva Hf₂₁B₂₈Si₃₅C₈ (připravená při 30% podílu Si) vykazovala nanokompozitní strukturu (obsahující nanokrystaly (1-2 nm) HfB₂ rozptýlené v amorfni matici), tvrdost $H = 18$ GPa, elektrickou rezistivitu $\rho = 7 \times 10^{-6}$ Ωm a výbornou oxidační odolnost ve vzduchu do 800 °C.

Významná část této dizertační práce je věnována vrstvám na bázi Hf-B-Si-C-N. Práce tak navazuje na předchozí výzkum pracoviště v oblasti vysokoteplotních materiálů Si-B-C-N a Hf-B-Si-C, do nichž byl přidán dusík za účelem výrazného snížení úniku B za vysokých teplot a zlepšení oxidační odolnosti vrstev nad 1000 °C.

2.4 Silikáty vzácných zemin

Mezi prvky vzácných zemin (RE – „Rare Earth”) patří všechny lanthanoidy (tj. prvky od La po Lu) a dále se k nim velmi často řadí také Y a Sc. Monosilikáty (RE_2SiO_5) a disilikáty ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) těchto prvků jsou v posledních letech intenzivně zkoumány pro použití jako environmentální bariérové povlaky (EBC – „Environmental Barrier Coatings”) pro pokročilé motory s plynovou turbínou, kde je prostředí velmi agresivní, a to nejen z hlediska teplot. Typickými materiály používanými pro výrobu komponent plynových turbín byly v minulosti superslitiny na bázi Co a Ni, jejichž teplotní limit je okolo $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Jelikož však neustále narůstají požadavky zvýšit účinnost plynových turbín, je snahou zvýšit jejich provozní teplotu. Proto se pro tyto aplikace začaly používat keramické materiály na bázi Si (např. keramické kompozity SiC/SiC, Si_3N_4), které vynikají vysokou teplotní stabilitou, vysokou pevností, odolností vůči tečení a teplotním šokům [32]. Tyto moderní materiály umožňují zvýšení pracovních teplot v plynových turbínách až k $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Spolu s jejich mnohem nižší hmotností v porovnání se superslitinami znamená použití keramických materiálů značné finanční úspory a snížení emisí.

Použití keramiky na bázi Si je však značně limitováno kvůli její citlivosti na vodní páru při vysokých teplotách. V suchém a čistém prostředí se za vysokých teplot vytváří na povrchu keramických materiálů obsahujících Si hustá pasivační vrstva SiO_2 , která materiál chrání před další oxidací. Při použití v prostředí, kde se nachází vodní pára, však dochází za vysokých teplot k silné degradaci ochranné vrstvy SiO_2 , jelikož silně reaguje s horkou vodní párou a vytváří plynný hydroxid Si [32]:



Tato reakce vede ke katastrofické erozi materiálů na bázi Si. Řešením je ochránit keramické materiály pomocí povlaků EBC, v ideálním případě vykazujících také vlastnosti tepelných bariérových povlaků TBC. Aby byla zajištěna maximální ochrana základního keramického materiálu na bázi Si, jsou povlaky EBC obvykle multivrstevné.

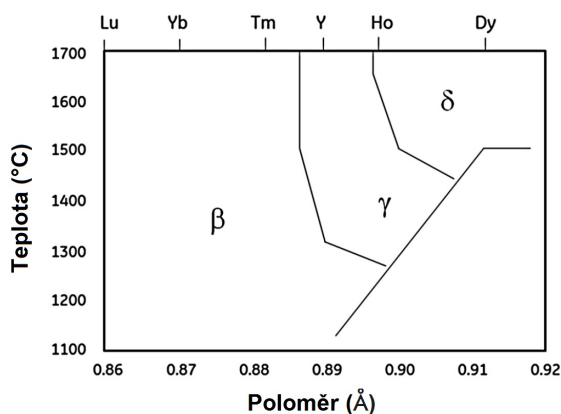
Vhodnými kandidáty pro novou generaci povlaků EBC jsou silikáty vzácných zemin, jelikož splňují základní požadavky [33]:

- vysokoteplotní stabilita ($1300\text{ }^\circ\text{C}$ a více);
- dlouhodobá životnost (až desítky tisíc hodin);
- stabilita v prostředí obsahujícím vodní páru;
- koeficient teplotní roztažnosti blízký keramickému materiálu;
- nízká tepelná vodivost ($< 3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$);
- fázová stabilita v daném teplotním rozmezí.

Porovnání silikátů různých prvků vzácných zemin pro použití jako povlaky EBC je poměrně obtížné a velice závisí na dané aplikaci, tj. na tom, který z uvedených požadavků je vybrán jako klíčový. Proto se mohou v literatuře závěry různých autorů lišit.

Práce [32] se např. zabývá porovnáním disilikátů $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Lu}$) z hlediska jejich korozní odolnosti v přítomnosti vodní páry. Autoři provedli výpočty pomocí DFT („Density Functional Theory”) a výsledky poté porovnali s experimentálně získanými daty. Zaměřili se především na vazby Si–O, jelikož, jak lze vypořádat z rovnice 2.4, čím silnější je vazba mezi Si a O, tím méně je pravděpodobné, že dojde k reakci mezi SiO_2 a vodní párou. Na základě výpočtů autoři zjistili, že odolnost vůči vodní páře zkoumaných materiálů lze uvádět v pořadí: $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7 > \text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 > \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 > \text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, což bylo také potvrzeno experimentálně. Dále bylo zjištěno, že monosilikáty vzácných zemin jsou oproti disilikátům obecně stabilnější v prostředí obsahujícím vodní páru [33, 34], protože při vysokých teplotách může docházet k jejich rozkladu na odpovídající monosilikáty a SiO_2 , a poté k reakci 2.4.

Fázové transformace, ke kterým může docházet v použitém rozmezí teplot, jsou často spojeny se změnou objemu, což následně může vést ke vzniku pnutí, trhlin a narušení ochranné funkce povlaku. Proto je žádoucí se jim zcela vyhnout, příp. použít materiál vyskytující se v co nejméně polymorfních modifikacích. Např. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se až do teploty tání může vyskytovat v pěti různých modifikacích [33], kdy z hlediska aplikací je důležitá zejména transformace $\beta \rightarrow \gamma$, k níž dochází při teplotách kolem 1300 °C. Bylo zjištěno, že teplota přechodu mezi fázemi $\beta \rightarrow \gamma$ roste s klesající velikostí kationtu prvku vzácné zeminy (viz obr. 2.3). V případě disilikátů $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (nejmenší iontový poloměr RE) tak nedochází k žádným fázovým transformacím až do teploty 1700 °C.



Obrázek 2.3: Fázový diagram pro disilikáty vzácných zemin v závislosti na iontovém poloměru prvku vzácné zeminy. Převzato z [33].

Monosilikáty vzácných zemin se obecně vyskytují ve dvou monoklinických modifikacích [35]: pro prvky od La po Gd se jedná o fáze označované X1 (prostorová grupa $P2_1/c$), zatímco v případě prvků od Dy po Lu se daná fáze označuje X2 (prostorová grupa $C2/c$), přičemž monosilikáty Tb a Y se mohou vyskytovat v obou modifikacích. Pro aplikace spojené s EBC jsou vhodnější monosilikáty $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$, jelikož vykazují nižší hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti a tepelné vodivosti.

Mechanické a tepelné vlastnosti monosilikátů $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ a Y) byly zkoumány (experimentálně i pomocí výpočtů) v rámci publikace [35]. Autoři zjistili, že zatímco mechanické vlastnosti závisí na druhu prvku RE (moduly pružnosti rostou

s atomovým číslem RE), jen velmi slabá závislost byla pozorována u tepelných vlastností, z nichž je nejčastěji zkoumána tepelná vodivost a koeficient teplotní roztažnosti. Ten je důležitý zejména proto, že povlaky EBC jsou obvykle multivrstevné systémy, tudíž je vhodné volit materiály s podobnou teplotní roztažností, aby nedocházelo ke vzniku trhlin a poškození ochranných povlaků. Všechny zkoumané monosilikáty zkoumané v článku [35] vykazovaly hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti v rozmezí $6,94 - 8,84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Hodnoty koeficientů různých monosilikátů a disilikátů vzácných zemin byly zmíněny také v práci [36] a jsou uvedeny v tab. 2.2, spolu s hodnotami pro Si a SiC. Je zřejmé, že disilikáty vzácných zemin mají oproti monosilikátům obecně nižší koeficienty teplotní roztažnosti a jejich hodnoty jsou mnohem blíže hodnotě pro SiC. V obou pracích [35, 36] byly také zkoumány tepelné vodivosti daných monosilikátů, které jsou ve všech případech velice nízké ($< 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Tabulka 2.2: Hodnoty koeficientů teplotní roztažnosti pro Si a SiC a vybrané silikáty vzácných zemin. Převzato z [36].

Materiál	Koeficient teplotní roztažnosti [$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]
Si	3,5 – 4,5
SiC	4,5 – 5,5
Er ₂ SiO ₅	5,9
Lu ₂ SiO ₅	6,7
Y ₂ SiO ₅	6,9
Yb ₂ SiO ₅	7,2
Gd ₂ SiO ₅	10,3
Er ₂ Si ₂ O ₇	2,57
Lu ₂ Si ₂ O ₇	4,2
γ -Y ₂ Si ₂ O ₇	3,9
Yb ₂ Si ₂ O ₇	3,6 – 4,5
Sc ₂ Si ₂ O ₇	5,4

Příprava vysokoteplotních materiálů s přidáním vzácných zemin a jejich vlastnosti, zkoumané v rámci této dizertační práce, jsou popsány v kapitole 5.3. Na základě výše zmíněných vlastností materiálů na bázi různých silikátů vzácných zemin, bylo pro přidání do zkoumaných vrstev vybráno Y, jehož silikáty vykazovaly velice dobrou kombinaci mechanických a tepelných vlastností [37]. Dále bylo zvoleno Ho, jehož silikáty se v některých vlastnostech poměrně liší od silikátů Y, ale např. vykazují nejlepší odolnost vůči teplotním šokům [35].

3 Cíle dizertační práce

Předkládaná dizertační práce se zabývá problematikou přípravy a studia nových multifunkčních tenkovrstvých materiálů, které byly vytvářeny pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování.

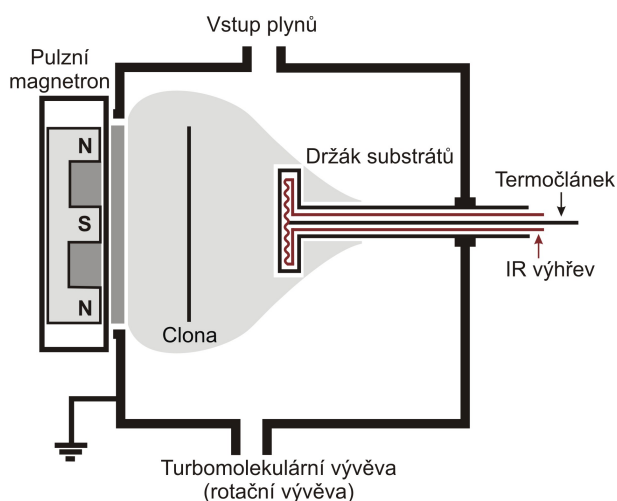
Dílicí cíle dizertační práce byly stanoveny takto:

1. Provést experimentální část studie zaměřené na zkoumání vlivu volby kovového prvku $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ nebo Hf na vlastnosti vrstev $M\text{-Si-B-C-N}$.
2. Provést systematickou studii prvkového složení, struktury a vlastností vrstev Hf-B-Si-C-N , zvláště pak jejich oxidační odolnosti ve vzduchu při velmi vysokých teplotách (přesahujících $1300\text{ }^\circ\text{C}$). Zaměřit se na zvýšení elektrické vodivosti vrstev při zachování jejich vysoké oxidační odolnosti za velmi vysokých teplot. Prozkoumat vliv délky napěťových pulzů magnetronového zdroje na vlastnosti vrstev. Zaměřit se na dosažení dostatečné tvrdosti vrstev (alespoň 20 GPa).
3. Prozkoumat vliv různých příměsí v tenkovrstvých materiálech na bázi Hf-B-Si-C-N s cílem udržet dostatečně vysokou teplotní stabilitu vytvořených vrstev ve vzduchu a současně zvýšit jejich optickou transparentci, nebo elektrickou vodivost. Zaměřit se na dosažení dostatečné tvrdosti vrstev (alespoň 20 GPa).

4 Zvolené metody zpracování

4.1 Experimentální zařízení pro přípravu vrstev

Všechny vzorky vrstev zkoumaných v této práci byly připraveny pulzním magnetronovým naprašováním použitím depoziční aparatury Balzers BAS 450 PM, která je umístěna v laboratořích centra NTIS na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Depoziční systém, jehož schéma je ukázáno na obr. 4.1, se skládá z vakuové komory, čerpacího systému, pulzně napájeného nevyváženého magnetronu s obdélníkovým terčem, zdroje pulzního napětí, modifikovaného držáku substrátů, systémů pro regulaci tlaku a složení výbojové směsi a řídicího systému.



Obrázek 4.1: Schéma depoziční aparatury Balzers BAS 450 PM s pulzním magnetronem použité pro přípravu vrstev.

4.1.1 Vakuová komora

Vakuová komora má tvar válce o průměru podstavy 445 mm, výšce 500 mm a objemu 75 l. Vnitřní povrch stěny uzemněné komory je přibližně 1 m^2 .

4.1.2 Čerpací systém

Vakuová komora je čerpána systémem vývěv, kdy se nejprve pomocí rotační vývěvy dosáhne primárního vakua ($\sim 1 \text{ Pa}$). Vysokého vakua se poté dosahuje prostřednictvím turbomolekulární vývěvy. Při přípravě série vrstev ze systému Hf-B-Si-C-N byla použita bezolejová rotační vývěva TriScrollTM 600 s čerpací rychlostí pro vzduch $30 \text{ m}^3/\text{hod}$ a mezním tlakem $0,93 \text{ Pa}$, a turbomolekulární vývěva Pfeiffer THM 1600 MP s čerpací rychlostí pro dusík 1400 l/s a mezním tlakem $< 10^{-6} \text{ Pa}$. V případě vrstev Hf-B-Si-X-C-N (X= Y, Ho, Mo, Zr nebo Ta) se čerpací systém skládal z rotační olejové vývěvy Pfeiffer Duo 35 C s čerpací rychlostí $35 \text{ m}^3/\text{hod}$ a mezním tlakem $\leq 0,5 \text{ Pa}$, a turbomolekulární vývěvy Leybold Turbovac 1000 s čerpací rychlostí pro dusík 1100 l/s a mezním tlakem $< 10^{-8} \text{ Pa}$.

4.1.3 Měření tlaků a regulace složení plynné směsi

Pro měření tlaku v komoře se pro střední a vysoké vakuum používají Piraniho měrky. Pro velmi nízké tlaky (tlak před depozicí je $< 10^{-3}$ Pa) se používá ionizační měrka. V průběhu depozice je tlak (0,5 Pa) kontrolován velmi přesným kapacitronem MKS 600.

Výbojové plyny (argon a dusík) jsou skladovány v tlakových lahvích a odtud jsou potrubím přivedeny do vakuové komory. Průtoky plynů se regulují pomocí průtokoměrů MKS 1479A v kombinaci s řídicí jednotkou MKS 647C. K udržení celkového tlaku plynné směsi během depozice slouží lamelární ventil, který umožňuje regulaci čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy. Požadované složení směsi plynů je dáno podílem parciálního tlaku dusíku a celkového tlaku během depozice a je získáno na základě kalibrace průtoků pracovních plynů.

4.1.4 Magnetron a pulzní zdroj napětí

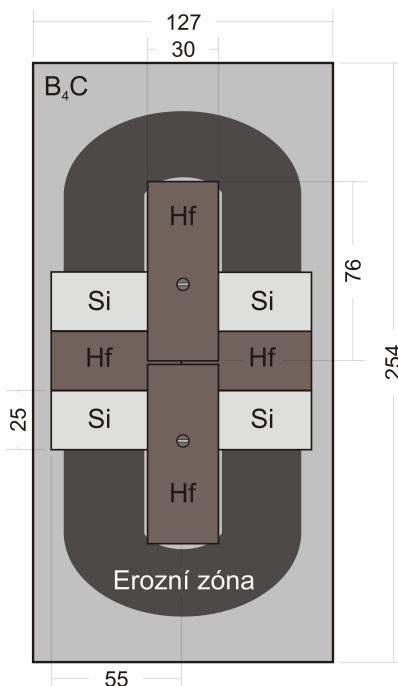
Nevyvážený magnetron s terčem obdélníkového tvaru o rozměrech 127×254 mm² je nepřímo chlazený vodou přes měděnou desku. Na terč je přiváděno pulzní dc napětí z unipolárního pulzního zdroje RÜBIG MP 120 o maximálním průměrném výkonu 50 kW (1000 V/120 A). Tvar pulzu lze měnit pomocí dvou parametrů, a to délky pulzu t_{on} , kterou lze nastavit v rozmezí 4–1000 μs , a délky pauzy t_{off} , která se může pohybovat v rozsahu 10–1000 μs , přičemž však musí být splněna podmínka pro celkovou periodu pulzu $T = t_{\text{on}} + t_{\text{off}} \geq 20$ μs . Z toho vyplývá omezení pro maximální opakovací frekvenci pulzů $f_{\text{max}} = 50$ kHz. Výbojové charakteristiky, tj. výbojové napětí U_d a výbojový proud I_d , jsou měřeny proudovou sondou TCPA300, a jejich časové závislosti jsou zpracovány pomocí speciálního programového vybavení vyvinutého na KFY ZČU.

4.1.5 Složený terč

Schéma terče pro případ vrstev Hf–B–Si–C–N (s 20 % Si a 15 % Hf v erozní zóně) s naznačenou erozní zónou (o ploše přibližně 140 cm²) je zobrazeno na obr. 4.2. Terč je tvořen deskou z vysoce čistého slinutého B₄C o rozměrech $127 \times 254 \times 6$ mm³. Tato deska je dále překryta destičkami dalších použitých prvků, tj. v tomto případě Hf a Si typu P, o rozměrech $55 \times 25 \times 3$ mm³, přičemž každá z těchto destiček překrývá 5 % erozní zóny terče. Destičky jsou k terči přichyceny pomocí středových držáků tvořených většími destičkami o rozměrech $76 \times 30 \times 3$ mm³, které dohromady zakrývají rovněž 5 % plochy erozní zóny, a ocelových šroubů. Tyto šrouby jsou umístěny tak, aby do erozní zóny terče nezasahovaly. Rozmístění jednotlivých destiček na terči je vždy voleno s ohledem na maximální symetrii, a tedy i homogenitu připravovaných vrstev.

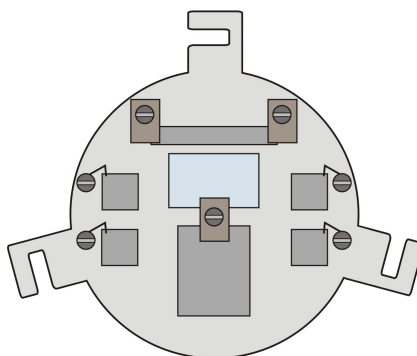
4.1.6 Držák substrátů a substráty

Ve vzdálenosti 100 mm od magnetronu se nachází modifikovaný držák substrátů kruhového tvaru o průměru 80 mm s možností výhřevu substrátů pomocí infračerveného záření až do 650 °C. Držák substrátů je vybavený termočlánkem pro měření teploty během depozice a na jeho čelní plochu lze připevnit substráty různých druhů a velikostí pomocí přítlačných plechů a šroubků (viz obr. 4.3). Tenké vrstvy zkoumané v této práci byly deponovány na substráty z oboustranně



Obrázek 4.2: Schématické znázornění uspořádání složeného terče B_4C -Si-Hf s 20 % Si a 15 % Hf v naznačené erozní zóně. Rozměry jsou uvedeny v mm.

leštěného monokrystalického Si s přednostní orientací (100) a tloušťkou $381 \mu m$ o rozměrech $25 \times 20 \text{ mm}^2$ (pro měření mechanických vlastností), $5 \times 35 \text{ mm}^2$ (pro měření pnutí ve vrstvách) a $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (pro analýzy struktury a prvkového složení, optických vlastností, oxidační odolnosti ve vzduchu do $1300 \text{ }^\circ\text{C}$), případně na substráty z laboratorního skla o rozměrech $25 \times 15 \text{ mm}^2$ (pro měření elektrické rezistivity). Vrstvy vybrané pro termogravimetrickou analýzu až do teploty $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ byly deponovány také na substráty 6H-SiC o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$.



Obrázek 4.3: Schématické znázornění rozmístění a uchycení substrátů na držáku.

4.1.7 Přehled použitých depozičních parametrů

Na základě zkušeností s předchozími výzkumy byly při depoziaci zkoumaných tenkých vrstev použity následující depoziční parametry:

Složený terč	$B_4C-Si-M(-X)$; $M = Ti, Zr, Hf$; $X = Y, Ho, Mo, Zr, Ta$
Průměrný výkon na terči	500 W
Délka napěťových pulzů	85 μs a 50 μs
Opakovací frekvence pulzů	10 kHz (tj. perioda 100 μs)
Střída	85 % a 50 %
Plynná směs	Ar + N ₂
Celkový tlak	0,5 Pa
Základní tlak	$< 1 \times 10^{-3}$ Pa
Substráty	Si (100), 6H-SiC a sklo
Teplota substrátů	450 °C
Předpětí na substrátech	plovoucí potenciál ($U_f \approx -20$ V)
Vzdálenost terče od substrátů	100 mm
Doba depoziace	65 min

4.2 Metody pro charakterizaci připravených vrstev

4.2.1 Tloušťka a vnitřní pnutí vrstev

Ke stanovení tloušťky (typicky v rozmezí 1 – 2 μm), s ní související depoziční rychlosti a vnitřního pnutí připravených tenkých vrstev byl použit profilometr Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco, který je schopen s vysokou přesností (vertikální rozlišení je 0,75 nm) kopírovat a zaznamenat profil povrchu měřeného vzorku. Určení tloušťky vrstvy je založeno na proměření profilu rozhraní mezi substrátem a tenkou vrstvou v místě, kde byla část substrátu při depoziaci zakryta ocelovým plíškem (viz obr. 4.3), a vznikl tak schod, jehož výška odpovídá tloušťce vrstvy. Přes vzniklý schod přejíždí při dané přitlačné síle (15 mg) diamantový hrot, který kopíruje povrch a změny ve vertikální poloze hrotu jsou převáděny na odpovídající signál. Celý systém je umístěn na plynovém polštáři, který jej účinně chrání proti otřesům.

Za účelem stanovení hodnot vnitřního pnutí ve vrstvách byly profilometrem změřeny průhyby vzorků (o rozměrech 5×35 mm²), na jejichž základě lze potom vnitřní pnutí vypočítat pomocí Stoneyho formule [38]:

$$\sigma = \frac{E_s h_s^2}{6 h_f (1 - \nu_s) R}, \quad (4.1)$$

kde E_s je Youngův modul pružnosti substrátu, h_s a h_f jsou tloušťky substrátu (381 μm) a tenké vrstvy, ν_s je Poissonovo číslo substrátu a R označuje poloměr křivosti vzorku.

4.2.2 Struktura a mikrostruktura vrstev

Struktura připravených tenkých vrstev byla určena¹ pomocí nedestruktivní metody rentgenové difrakce (XRD – „X-Ray Diffraction“), která je založena na pravidelném uspořádání atomů v krystalických pevných látkách do periodické mřížky. Při dopadu rentgenového záření na krystalovou mřížku dochází k zesílení záření, tj. difrakci. Podmínku pro rentgenovou difrakci popisuje Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.2)$$

kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mezivzrostová vzdálenost a θ je úhel, který svírá rovina vzorku s dopadajícím či odraženým paprskem. Výsledkem difrakční analýzy je rentgenogram, který zobrazuje závislost intenzity difraktovaného záření na 2θ . Tento záznam je charakteristický pro každý krystalický materiál, proto lze porovnáním se standardy z rentgenografické databáze JCPDS („Joint Committee on Powder Diffraction Standards“) stanovit, jaké krystalické fáze se v daném vzorku nacházejí.

Měření zkoumaných vrstev byla prováděna pomocí difraktometru PANalytical X'Pert PRO s ultrarychlým polovodičovým detektorem X'Celerator pracujícím v Bragg–Brentanově uspořádání. Zdrojem rentgenového záření byla rentgenka Cu–K α (40 kV, 40 mA) generující záření o vlnové délce $\lambda = 0,154187$ nm. Záření Cu–K β bylo při měření odfiltrováno použitím niklového filtru. Data byla snímána rychlostí 0,036°/s v rozsahu úhlu 2θ od 8° do 60°. Kvůli potlačení signálu od substrátu Si (100) bylo měření provedeno v modifikovaném uspořádání s ω -offsetem 1,5°.

Mikrostruktura vybraných vrstev byla zkoumána pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM – „High Resolution Transmission Electron Microscopy“) a elektronové difrakce z vybrané oblasti (SAED – „Selected Area Electron Diffraction“). Měření byla prováděna na University of Texas at Arlington² na elektronovém mikroskopu Hitachi H-9500 s urychlovacím napětím 300 keV a rozlišením 0,18 nm. Vzorky byly připravovány složitou procedurou zahrnující procesy broušení, leštění či frézování.

4.2.3 Prvkové složení vrstev

K měření prvkového složení připravených vrstev byly použity dvě nedestruktivní metody – analýza pružně rozptýlených nabitých částic (RBS – „Rutherford Backscattering Spectroscopy“) a detekce odražených atomů (ERD – „Elastic Recoil Detection“). Měření byla prováděna v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy³ na urychlovači Tandetron MC 4130. Pomocí metody RBS byly určeny obsahy přechodových kovů, vzácných zemin, boru, křemíku, dusíku, argonu a kyslíku (s přesností 1–2 at. %). Pro určení obsahu vodíku ve vrstvách (s přesností 0,1–0,2 at.%) byla použita metoda ERD.

¹Měření prováděl Ing. Radomír Čerstvý.

²Měření prováděli Yi Shen a Jiechao Jiang, Ph.D. v týmu Prof. E. I. Meletise, Ph.D.

³Měření prováděl RNDr. Vratislav Peřina, CSc.

Analýza pružně rozptýlených nabitých částic (RBS)

Metoda RBS je založena na principu pružného rozptylu energetických nabitých částic na atomech zkoumaného materiálu. Při analýze je testovaný vzorek bombardován částicemi (obvykle protony nebo částicemi α) s energií typicky od stovek keV do desítek MeV. Energie částic rozptýlených na atomech obsažených v materiálu jsou následně analyzovány detektorem a poskytují informace o hmotnostech ryzptylujících jader atomů. Důvodem je fakt, že při pružném ryzptylu sice částice předává část své kinetické energie atomu, avšak jejich celková kinetická energie se zachovává, a energie, která je předaná atomu, závisí na hmotnostech částice a atomu a na úhlu rozptylu. Jestliže nedochází k rozptylu částic na povrchu, je nutné uvažovat také energetické ztráty částic při průchodu látkou, jejichž analýzou lze získat informace o hloubkových koncentračních profilech prvků v materiálu. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí $10^{11} - 10^{15}$ atomů/cm² a hloubkové rozlišení je průměrně 10 nm. Metoda je vhodná pro určení přítomnosti a hloubkových profilů všech prvků, kromě velmi lehkých prvků, jako je např. vodík, a to kvůli nízkým účinným průřezům elastického rozptylu. V případě, kdy je dopadající částice těžší než atomy v materiálu, nemusí k rozptylu do velkých úhlů docházet vůbec. Proto se pro analýzu velmi lehkých prvků používají jiné analytické metody, jako např. metoda ERD (viz níže). Problematická je však také detekce velmi těžkých prvků, jako je např. hafnium, jelikož v tomto případě dochází nejen ke srážkám binárním, ale také k ternárním.

Detekce odražených atomů (ERD)

Základní princip této metody je založen na detekci atomů vyražených z materiálu těžšími částicemi (částice α) dopadajícími na vzorek s energií v řádu MeV, zpravidla pod úhlem 75°. Při elastickém rozptylu dopadajících těžkých částic dochází k vyrážení lehčích atomů z materiálu, které jsou následně analyzovány detektorem.

4.2.4 Ab-initio výpočty struktury vrstev

Ab-initio výpočty struktury vrstev M–Si–B–C–N (M = Ti, Zr, Hf) byly provedeny⁴ za účelem porovnání s experimentálně získanými poznatky, jejich doplnění a vysvětlení rozdílů ve struktuře a vlastnostech vrstev M–Si–B–C–N v závislosti na volbě kovového prvku M (viz kapitola 5.1).

Byly provedeny tři druhy výpočtů:

1. Energie spojené s oxidací jednoduchých fází, jako M, MC, MSi₂, MB₂, nebo MN byly získány výpočtem energií odpovídajících monokrystalů a molekul. Výpočty byly provedeny pomocí programu PWscf [39]. Atomová jádra a vnitřní elektronové slupky byly reprezentovány pseudopotenciály Vanderbiltova typu [40]. Kohn-Shamovy rovnice pro valenční elektrony byly rozvinuté v bázi rovinných vln s maximální energií 30 Ry. Pro výměnný a korelační člen byl použit Perdew-Burke-Ernzerhofův funkcionál [41]. Vzorkování periodické simulační buňky a první Brillouinovy zóny záleželo na materiálu, např. pro MN byla použita osmiatomová simulační buňka Monkhorstova-Packova mřížka obsahující $12 \times 12 \times 12$ bodů. Energie základních

⁴Výpočty prováděl doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

stavů byly získány (s přesností odhadnutou na základě konvergenčních testů lepší než 2 meV/at.) fitováním energií vypočítaných pro různé objemy na základě Birchovy stavové rovnice.

2. Atomární struktury amorfních materiálů (reprezentované 100 atomy v periodické simulační buňce) byly určeny pomocí DFT („Density Functional Theory”) a molekulární dynamiky v programu CPMD („Car-Parrinello Molecular Dynamics”) [42] s použitím „liquid-quench” algoritmu. Tento algoritmus popisuje podmínky vzniku materiálu na základě prudkého ochlazení lokálně natavené oblasti po dopadu energetického iontu. Analýza vazeb v amorfních materiálech byla založena na popisu valenčních elektronů centry maximálně lokalizovaných Wannierových funkcí [43].

3. Výpočty elektronové struktury amorfních materiálů byly provedeny podobně jako výše zmíněné výpočty pro krystaly. Statistický šum v elektronových strukturách byl potlačen: (i) průměrováním výsledků přes 15 snímků získaných na konci „liquid-quench” simulace, a (ii) vzorkováním první Brillouinovy zóny (Monkhorstova-Packova mřížka s $2 \times 2 \times 2$ body). Výstupy výpočtů zahrnovaly: (i) elektronovou hustotu stavů, (ii) jejich projekci na jednotlivé orbitály (a následně váhu elektronových stavů na jednotlivých prvcích), a (iii) IPR („Inverse Participation Ratio”), určený jako součet (přes všechny atomy) kvadrátů vah elektronových stavů na atomech.

4.2.5 Morfologie povrchu vrstev

Pro analýzu povrchů vrstev po depozici a také po jejich ohřevu ve vzduchu byl použit světelný mikroskop Zeiss Axio Imager.Z2m.

4.2.6 Mechanické vlastnosti vrstev

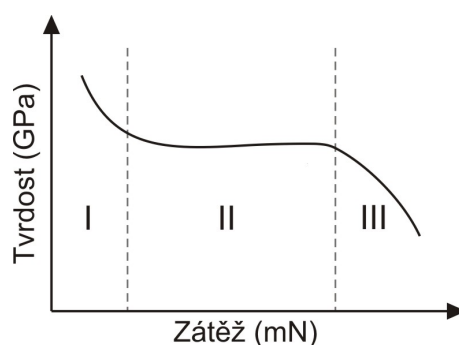
U připravených vrstev byly měřeny tyto mechanické vlastnosti: tvrdost (H), efektivní Youngův modul pružnosti (E^*), elastické zotavení η , a také poměr H/E^* .

Tvrdost materiálu je definována jako jeho schopnost odolávat vniku cizího tělesa přesných geometrických rozměrů, tzv. indentoru. Po zatížení indentoru se změří hloubka (příp. šířka či tvar) vtisku. Kvůli malé tloušťce vrstev je měřena tzv. mikrotvrdost (pomocí mikroindentoru), aby naměřená tvrdost nebyla ovlivněna tvrdostí substrátu pod vrstvou. Mechanické vlastnosti zkoumaných tenkých vrstev byly měřeny na systému Fischerscope H100 s diamantovým hrotem o tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° (Vickersův hrot), který umožňuje proměření celé zatěžovací (resp. odlehčovací) křivky, tj. závislosti hloubky vniku na zatěžovací síle. Z průběhu těchto křivek je následně možné stanovit mikrotvrdost zkoumaného materiálu a také další mechanické vlastnosti. Zatěžovací sílu lze volit v rozsahu 0,4–1000 mN. Nastavit je možné také dobu zatěžování a odlehčování, případně i dobu setrvání na maximální zátěži. Při nastavování maximální zatěžovací síly je však z důvodu nízké tloušťky měřených materiálů nutno dodržovat několik zásad [44, 45]:

1. Maximální hloubka vpichu by neměla překročit 10 % tloušťky měřené vrstvy, jinak dochází k ovlivnění měření mechanických vlastností substrátem.

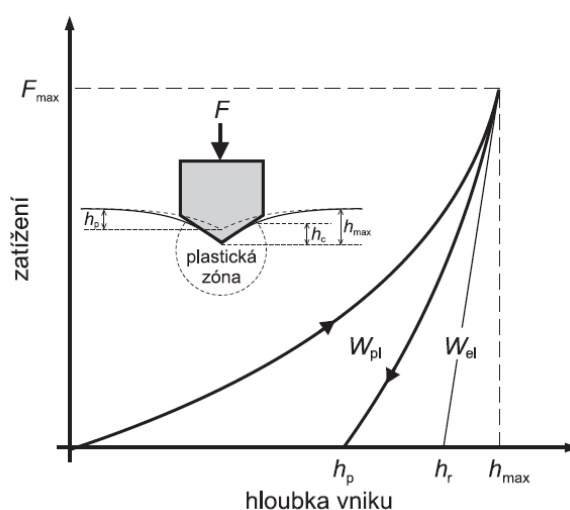
2. Maximální hloubka vpichu by neměla být nižší než třicetinásobek průměrné drsnosti měřených vrstev, jinak je měření mechanických vlastností ovlivněno nerovnostmi povrchu.
3. Měla by být dodržena dostatečná vzdálenost jednotlivých vpichů od sebe a také od okraje vzorku.

Vliv zvolené zatěžovací síly na měřenou tvrdost je ukázán na obr. 4.4. V oblasti I (nízká zátěž/malá hloubka vpichu) se projevuje vliv topologie povrchu a jeho drsnosti, a důsledkem je výrazné nadhodnocení tvrdosti měřeného materiálu. Opačný efekt je pozorován v oblasti III (vysoká zátěž/velká hloubka vpichu), kde je měření tvrdosti ovlivněno substrátem pod tenkou vrstvou.



Obrázek 4.4: Vliv zátěže na měřenou tvrdost materiálu při indentaci.

Ideální hodnoty maximální zatěžovací síly pro měření vrstev v této práci by měly být v rozmezí 20–50 mN, v závislosti na jejich tloušťce. Pro všechny vzorky byla zvolena zátěž 20 mN s dobou zatěžování (resp. odlehčování) 20 s a výdrží na maximální zátěži 5 s. Vždy bylo provedeno 25 vpichů. Hodnoty uváděných mechanických vlastností byly získány pomocí analýz zatěžovacích a odlehčovacích křivek, jejichž typický tvar je ukázán na obr. 4.5.



Obrázek 4.5: Schéma zatěžovací a odlehčovací křivky při vníkaní mikroindentoru do materiálu. Převzato z [24].

Tvrlost

Indentační tvrlost H je obecně definována jako:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}, \quad (4.3)$$

kde F_{\max} je maximální zatěžovací síla, A je obsah průmětu kontaktní plochy mezi indentorem a měřeným vzorkem do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Pro Vickersův hrot je plocha A dána:

$$A = 26,43 h_c^2, \quad (4.4)$$

kde h_c^2 je tzv. korigovaná hloubka vniku, která je určena vztahem:

$$h_c^2 = h_{\max} - \varepsilon (h_{\max} - h_r), \quad (4.5)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka vniku, h_r je tzv. plastická hloubka vniku (průsečík tečny lineární části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku), ε je korekční faktor pro tvar hrotu (pro jehlan je $\varepsilon = 0,75$).

Elastické zotavení

Určování elastického zotavení měřených materiálů je založeno na faktu, že celková plocha pod zatěžovací křivkou (viz obr. 4.5) udává celkovou deformační práci W_t při měření, která má elastickou (W_{el}) a plastickou (W_{pl}) složku. Elastické zotavení η je definováno jako jejich poměr:

$$\eta = \frac{W_{el}}{W_{pl}}, \quad (4.6)$$

a popisuje elasticitu materiálu.

Youngův modul pružnosti

Youngův modul pružnosti je materiálovou konstantou, která udává míru plastické deformace v závislosti na přiloženém napětí. Lze ho určit mikrotvrdoměrem pomocí Hookova zákona, který platí pro lineární část odlehčovací křivky:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad (4.7)$$

kde ε je poměrné prodloužení, σ je působící napětí a E je Youngův modul pružnosti. V případě tenkých vrstev se však obvykle používá efektivní Youngův modul pružnosti E^* , který je dán vztahem:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (4.8)$$

kde ν je Poissonova konstanta udávající poměr mezi napětím ve směru působící zátěže a napětím kolmým k tomuto směru.

Změříme-li mikrotvrdost a efektivní Youngův modul pružnosti, lze vyjádřit poměr H/E^* , který je významný pro popis odolnosti materiálu vůči vzniku a šíření trhlin. Bylo ukázáno, že platí-li podmínka $H/E^* \geq 0,1$, pak má daný materiál zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin [46].

4.2.7 Tribologické vlastnosti vrstev

Tribologie umožňuje na základě vzájemného kontaktu dvou pohybujících se těles určit koeficient tření μ a rychlost otěru k . Koeficient tření μ je bezrozměrný a je dán jako podíl třecí síly F_t , která působí proti směru vzájemného pohybu, a normálové síly F_n . Rychlost otěru k lze vyjádřit jako poměr úbytku materiálu V vůči zatěžovací síle F a délce dráhy l , tj.

$$k = \frac{V}{F \cdot l}, \quad (4.9)$$

a udává se v jednotkách m^3/Nm .

Tribologické vlastnosti připravených vrstev byly vyšetřovány metodou ball-on-disk pomocí tribometru CSM Instruments⁵. Základní princip metody ball-on-disk spočívá v přitlačování kuličky určitou silou na povrch vzorku rotujícího zvolenou rychlostí. Na rameni nesoucím kuličku je zaznamenávána třecí síla, z níž je vyhodnocována hodnota koeficientu tření. Rychlost otěru byla určena po skončení tribologického testu změřením profilu dráhy na 4 náhodně vybraných místech pomocí profilometru Dektak 8 Stylus Profiler. Z profilu dráhy lze určit úbytek materiálu a ten je možné následně (pomocí známé přitlačné síly a délky dráhy) přepočítat na rychlost otěru.

Při tribologických testech byly použity následující parametry:

- Použitá kulička: WC, \varnothing 6 mm
- Poloměr dráhy: 3 mm
- Délka dráhy: 500 m (26 525 otáček)
- Zatěžovací síla: 2 N
- Rychlost rotace: 5 cm/s
- Relativní vlhkost: 30 %

4.2.8 Elektrická rezistivita vrstev

Elektrická rezistivita ρ , označovaná také jako měrný elektrický odpor, je převrácenou hodnotou elektrické vodivosti γ , tj. mezi oběma veličinami platí vztah:

$$\rho = \frac{1}{\gamma} \quad (4.10)$$

Rezistivita byla měřena pomocí čtyřbodové metody. Při měření je na vzorek kolmo přitlačena měřicí hlava se čtyřmi kovovými hroty. Mezi vnějšími hroty protéká předem definovaný proud

⁵Měření prováděl Ing. Zbyněk Soukup, Ph.D.

I ze stejnosměrného zdroje a na vnitřním páru hrotů je voltmetrem měřen rozdíl potenciálů U . Rezistivita závisí na několika dalších korekčních parametrech a je určena pomocí vzorce:

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t, \quad (4.11)$$

kde b je tloušťka vrstvy, F je korekce na tloušťku ($F = 1$ pro $b < 0,6$ mm), C je korekce na plošný rozměr vzorku, K_s je korekce geometrických rozměrů hlavice ($K_s = 1$ pro vzdálenost od okraje vzorku > 5 mm) a K_t je korekce na teplotu. Korekční faktor K_t závisí na teplotě v místnosti t podle vztahu:

$$K_t = 1 + 0,01(t - 24) \quad (4.12)$$

Výsledná hodnota elektrické rezistivity byla vždy získána průměrováním výsledků získaných při několika měřeních s různým natočením vzorku.

4.2.9 Optické vlastnosti vrstev

U připravených vrstev byl zkoumán index lomu n (souvisí s rychlostí šíření elektromagnetického záření v materiálu) a extinkční koeficient k (nepřímo úměrně souvisí s transparentností materiálu). Obě veličiny jsou bezrozměrné a závisí na vlnové délce použitého záření.

Optické vlastnosti zkoumaných vrstev byly měřeny⁶ metodou spektroskopické elipsometrie pomocí přístroje VASE s proměnným úhlem dopadu od výrobce J.A. Woollam. Měření byla prováděna v rozsahu vlnových délek použitého elektromagnetického vlnění 300–2000 nm pro úhly dopadu 65°, 70° a 75°. Pro vyhodnocení získaných dat byl použit počítačový program WVASE a optický model, který závisel na transparentnosti vrstvy. Pro netransparentní vrstvy byly použity optické modely Lorentzových oscilátorů, zatímco pro transparentní vrstvy byla využita Cody-Lorentzova disperzní formule (materiály transparentní pouze v části rozsahu vlnových délek), příp. Cauchyho disperzní formule (materiály transparentní v celém rozsahu vlnových délek). Spektroskopická elipsometrie byla použita k určení optických vlastností vrstev nejen v nadeponovaném stavu, ale u vybraných vrstev také po jejich ohřevu, u nichž byly touto metodou určeny také tloušťky oxidových vrstev vytvořených na jejich povrchu. Tyto informace významně doplňují poznatky o vysokoteplotním chování vrstev získaných pomocí termogravimetrie.

4.2.10 Oxidační odolnost vrstev ve vzduchu

Oxidační odolnost připravených vrstev byla zkoumána⁷ pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Tato metoda umožňuje sledování změny hmotnosti daného vzorku během jeho ohřevu. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka znázorňující závislost změny hmotnosti na teplotě (dynamická metoda), případně na čase, po který je vzorek udržován na určité teplotě

⁶Měření prováděl doc. Ing. Jirí Houška, Ph.D.

⁷Měření prováděly Ing. Šárka Zuzjaková, Ph.D. a Ing. Michaela Kotrllová.

(statická či izotermická metoda). Se změnou hmotnosti materiálu mohou být spojeny procesy, které způsobují:

1. nárůst hmotnosti (např. oxidace, adsorpce, absorpce);
2. pokles hmotnosti (např. desorpce, sublimace, vypařování).

Při ohřevu materiálu však může docházet také k procesům, které nejsou spojeny se změnou hmotnosti, jako např. krystalizace či fázové přechody, a proto je nelze sledovat pomocí termogravimetrie.

Charakter termogravimetrické křivky je ovlivňován mnoha faktory, které je potřeba při měření zohlednit. Jedná se především o podmínky samotného měření, jako je např. složení atmosféry, rychlost proudění pracovních plynů či rychlost ohřevu a chlazení. Projevit se však mohou také vlastnosti zkoumaného materiálu, a to především velikost vzorku (tenké vrstvy jsou deponovány na substráty, v nichž také může docházet ke změnám hmotnosti) a jeho charakter (je potřeba uvážit, jaké procesy lze ve zvoleném teplotním rozsahu očekávat).

Termogravimetrické analýzy vrstev připravených v rámci této dizertační práce byly provedeny pomocí vysokoteplotního symetrického termogravimetru Setaram TAG 2400, ve kterém probíhá ohřev referenčního a měřeného vzorku ve dvou identických pecích. Symetrické uspořádání přístroje umožňuje eliminovat vliv vztlaku na vzorek od proudícího plynu při rostoucí teplotě. Technické parametry použitého termogravimetru jsou následující:

- teplotní rozsah – v inertní atmosféře: 20 °C až 2400 °C, v oxidační atmosféře: 20 °C až 1750 °C, v izotermickém režimu: 20 °C až 1500 °C;
- max. rolišení: 0,03 µg;
- měřicí rozsah: ± 200 mg;
- max. rychlost ohřevu: 99 °C/min.

Analýzy do 1300 °C byly provedeny na vrstvách deponovaných na Si substráty o rozměrech 10 × 10 mm². V případě vysokoteplotních testů do 1700 °C byly použity vrstvy na SiC substrátech, a to z důvodu poměrně nízké teploty tání Si (1414 °C). Vzorky byly ohřívány v protékajícím syntetickém vzduchu (směs 80 % N₂ + 20 % O₂) o atmosférickém tlaku a průtoku 1 l/hod. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min a bezprostředně po dosažení požadované teploty následovalo ochlazení na pokojovou teplotu rychlostí 30 °C/min. Kvůli eliminaci vlivu oxidace substrátu byl změřen samostatný cyklus pro samotný substrát bez tenké vrstvy a získaný signál byl následně odečten od signálu změřeného pro vrstvy na substrátu. Tak byly získány výsledné termogravimetrické křivky popisující hmotnostní změny v samotných vrstvách.

Vybrané vrstvy byly také ohřívány na předem určené teploty ve vysokoteplotní peci Clasic VAC 1800, která umožňuje ohřev až do teploty 1800 °C. Vrstvy byly ohřívány rychlostí 10 °C/min v syntetickém vzduchu o atmosférickém tlaku a rychlosti proudění 1 l/hod. Po dosažení zadané teploty následovala výdrž na dané teplotě po dobu 30 min, poté byly vzorky ochlazeny rychlostí 30 °C/min.

5 Výsledky a diskuze

V následujících kapitolách jsou uvedeny a diskutovány výsledky předkládané dizertační práce.

V první kapitole 5.1 je zkoumán vliv kovového prvku M ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ nebo Hf), a také obsahu dusíku, na strukturu a vlastnosti vrstev M-Si-B-C-N . Experimentálně získané výsledky jsou doplněny ab-initio výpočty za účelem vysvětlení získaných závislostí vlastností vrstev na volbě prvku M.

Kapitola 5.2 je věnována vrstvám Hf-B-Si-C-N a vlivu dusíku na jejich strukturu a vlastnosti. Je zde ukázáno, že změnou obsahu dusíku ve vrstvách lze řídit elektrickou vodivost, optickou transparentní a oxidační odolnost těchto vrstev. Také je zde ukázán příznivý vliv zkrácení délky napěťových pulzů z $85 \mu\text{s}$ na $50 \mu\text{s}$ na vysokoteplotní chování vrstev.

Poslední část dizertační práce (kapitoly 5.3 a 5.4) je zaměřena na prozkoumání vlivu různých příměsí X ve vrstvách Hf-B-Si-C-N s cílem udržet jejich vysokou teplotní stabilitu a zároveň vylepšit jejich optické nebo elektrické vlastnosti. V kapitole 5.3 je popsán vliv příměsí $X = \text{Y}$ nebo Ho na optickou transparentní vrstev a jejich vysokoteplotní chování. V kapitole 5.4 je zkoumán vliv příměsí $X = \text{Mo}, \text{Zr}$ nebo Ta na elektrickou vodivost a vysokoteplotní chování připravených vrstev.

5.1 Závislost vlastností vrstev M-Si-B-C-N ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) na výběru kovového prvku: experimentální a ab-initio studie

Tato část dizertační práce je věnována zkoumání vlivu volby kovového prvku $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ nebo Hf na vlastnosti vrstev M-Si-B-C-N . V kapitole 2.3 byly popsány vrstvy Si-B-C-N a jejich vlastnosti, především byla zmíněna jejich vysoká teplotní stabilita. Důvodem přidání kovového prvku M do těchto materiálů je snaha propojit vlastnosti keramických a kovových materiálů (např. zvýšení elektrické vodivosti). Vrstvy M-Si-B-C-N byly připraveny pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním z terče $65\% \text{B}_4\text{C} + 20\% \text{Si} + 15\% \text{M}$ při výkonu 500 W ve směsi $\text{Ar} + \text{N}_2$ (při podílu N_2 ve výbojové směsi $5-50\%$) o celkovém tlaku $0,5 \text{ Pa}$. Opakovací frekvence napěťových pulzů byla 10 kHz a střída 85% (tj. délka napěťových pulzů $85 \mu\text{s}$). Substráty na plovoucím potenciálu byly vyhřívány na $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Byl zkoumán vliv volby kovového prvku M na strukturu, mechanické, elektrické a optické vlastnosti a oxidační odolnost vrstev M-Si-B-C-N . Experimentálně získané poznatky byly doplněny o ab-initio výpočty, jejichž metodologie byla popsána v podkapitole 4.2.4.

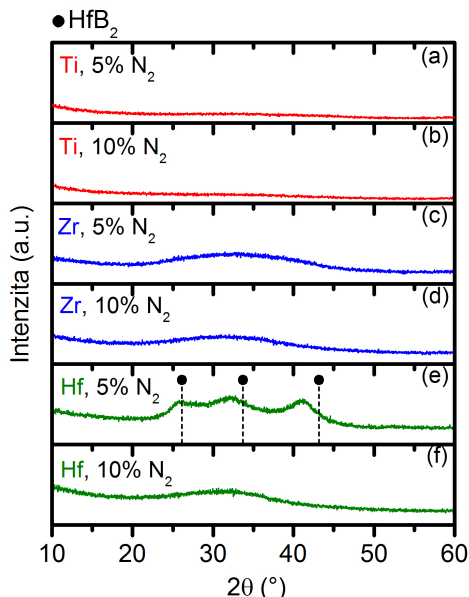
Výsledky této studie byly publikovány v článku [I].

5.1.1 Struktura vrstev M-Si-B-C-N

Obr. 5.1 ukazuje rentgenogramy materiálů připravených při nízkých podílech N_2 ve výbojové směsi (5% a 10%). Pro $M = \text{Ti}$ jsou vrstvy zcela amorfní. V případě $M = \text{Zr}$ a $M = \text{Hf}$ při 10% podílu N_2 ve výbojové směsi lze pozorovat široké halo, a pro $M = \text{Hf}$ a 5% podíl N_2 je struktura materiálu charakterizována sérií tří rozšířených difrakčních píků, které odpovídají hexagonálnímu HfB_2 (karta 38-1398 v [47]). S přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$ tedy narůstá tendence

5.1 Závíslost vlastností vrstev M–Si–B–C–N ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) na výběru kovového prvku: experimentální a *ab-initio* studie

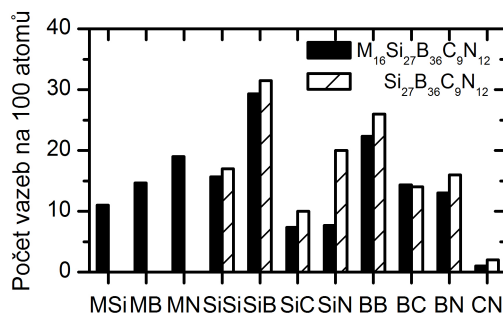
k segregaci nanokrystalů v materiálu. Tento trend sice při nízkém obsahu M výrazně neovlivní převážně amorfni strukturu materiálu, ale může mít vliv na jejich elektronovou strukturu a optické vlastnosti (viz dále podkapitola 5.1.3).



Obrázek 5.1: Difraktogramy vrstev Ti–Si–B–C–N (a–b), Zr–Si–B–C–N (c–d) a Hf–Si–B–C–N (e–f) o složení $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ (5 % N_2 ve výbojové směsi) a $\text{M}_{10}\text{Si}_{24}\text{B}_{28}\text{C}_7\text{N}_{31}$ (10 % N_2 ve výbojové směsi). Vertikální přerušované čáry ukazují teoretické pozice píků HfB_2 .

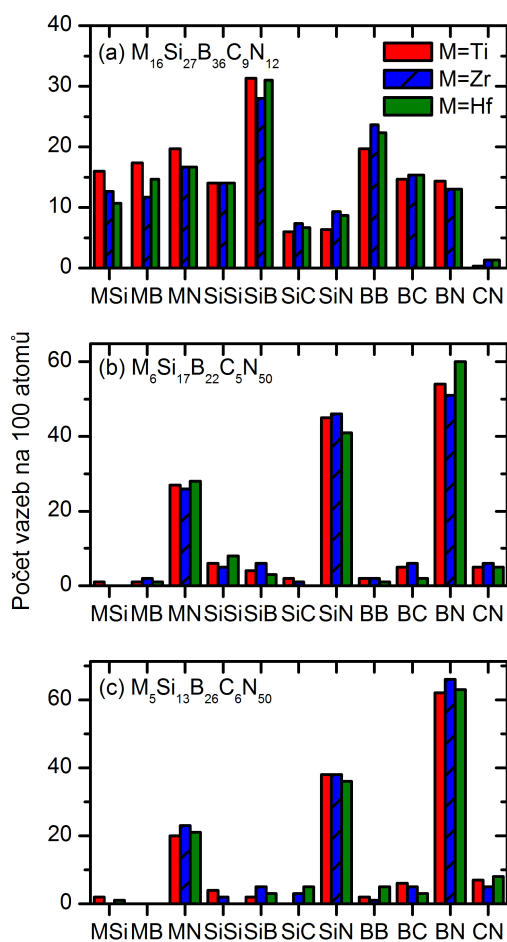
5.1.2 Vazebná struktura vrstev M–Si–B–C–N

Na obr. 5.2 a 5.3 jsou ukázány vypočítané vazebné statistiky, které byly zjednodušeny vynecháním velmi nízkého počtu vazeb M–M, M–C a C–C. Počty vazeb jsou ukázány nezávisle na jejich násobnosti, což se týká především vazeb B–N (v průměru 70 % jednoduchých + 30 % dvojných) a C–N (přibližně stejný počet jednoduchých, dvojných i trojných).



Obrázek 5.2: Vazebné statistiky vypočítané pro amorfni materiály $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ (plné sloupce) a $\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ (šrafované sloupce).

Obr. 5.2 ukazuje vazebné statistiky vypočítané pro materiály o složení $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$. Pro zjištění vlivu přidání M do vrstev Si–B–C–N na jejich vazebnou strukturu byl simulován také materiál $\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$, který je protějškem materiálu (bez obsahu M) $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ s totožným poměrem obsahu Si, B, C a N. Je zřejmé, že vazebné statistiky nejsou náhodné, ale jsou dány vazebnými preferencemi jednotlivých prvků. Např. poměr počtu vazeb Si–N a Si–B v $\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ ($\frac{20}{32}$) je $1,9\times$ vyšší než poměr obsahu N a B v materiálu ($\frac{12}{36}$) a v $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ je poměr počtu vazeb M–N a M–B dokonce $3,7\times$ vyšší. Přidání M do materiálu vede nejen k vytvoření vazeb obsahujících M, ale dochází také ke změnám poměrů počtu vazeb bez M. Po přidání M klesne koncentrace vazeb Si–N $2,6\times$, avšak počty všech ostatních vazeb neobsahujících M klesnou jen $<1,4\times$. Jinými slovy lze říci, že silná preference tvořit vazby Si–N v Si–B–C–N je nahrazena ještě silnější preferencí tvořit vazby M–N a M–Si v materiálech M–Si–B–C–N. Naopak B nemá silnou tendenci tvořit vazby jednoduchého typu v těchto materiálech s vysokým obsahem B a nízkým obsahem N (oproti preferenci tvořit vazby B–N v Si–B–C–N s nízkým obsahem B a vysokým obsahem N).

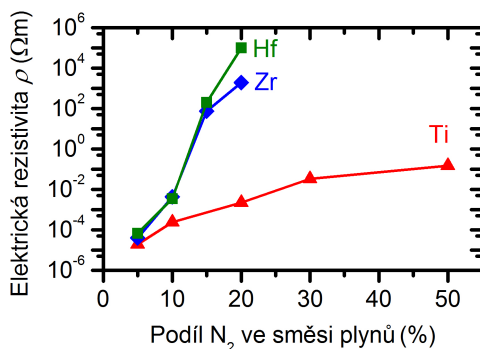


Obrázek 5.3: Vazebné statistiky vypočítané pro amorfni materiály $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ (panel a; 5% N_2 ve výbojové směsi), $\text{M}_6\text{Si}_{17}\text{B}_{22}\text{C}_5\text{N}_{50}$ (panel b; 10% N_2 ve výbojové směsi) a $\text{M}_5\text{Si}_{13}\text{B}_{26}\text{C}_6\text{N}_{50}$ (panel c; 50% N_2 ve výbojové směsi).

Obr. 5.3 a–c ukazují vazebné statistiky pro tři vybraná složení. Je patrné, že většina vazebných preferencí téměř nezávisí na výběru kovového prvku M. Jediným rozdílem je vyšší koncentrace vazeb zahrnujících M v materiálu $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ pro $M = \text{Ti}$. Výsledné vyšší koordinační číslo Ti může souviset s výše zmíněnou nižší tendencí (nižší difuzní rychlostí) k segregaci a/nebo více kovovým (tj. méně kovalentním) charakterem vazeb (viz nižší elektrická rezistivita a užší zakázaný pás Ti–Si–B–C–N v podkapitole 5.1.3). Také jsou zřejmé důsledky měnícího se složení M–Si–B–C–N, obzvláště nahrazování téměř všech možných typů vazeb v $\text{M}_{16}\text{Si}_{27}\text{B}_{36}\text{C}_9\text{N}_{12}$ (materiál s nízkým obsahem N) vazbami obsahujícími N v $\text{M}_6\text{Si}_{17}\text{B}_{22}\text{C}_5\text{N}_{50}$ a $\text{M}_5\text{Si}_{13}\text{B}_{26}\text{C}_6\text{N}_{50}$ (materiály s vysokým obsahem N). Nízké koncentrace vazeb nezahrnujících N u těchto dvou složení jsou také ovlivněny rozdíly v prvkovém složení, např. pokles průměrného počtu vazeb Si–Si (z 6,3 na 2) je důsledkem poklesu obsahu Si v materiálu ze 17 at.% na 13 at.%.

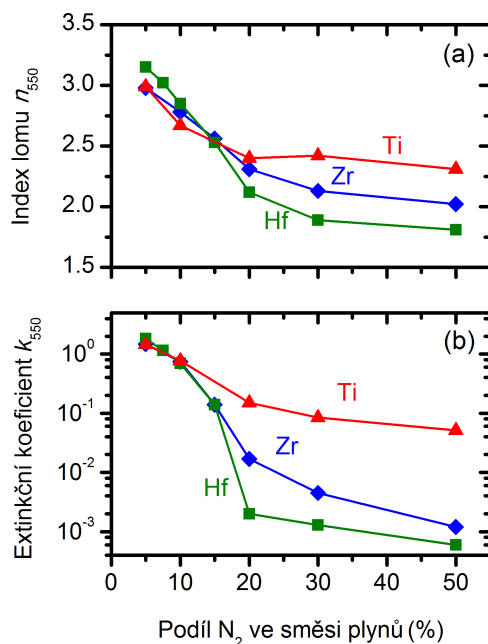
5.1.3 Elektrické a optické vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N

Obr. 5.4 ukazuje vliv volby M a podílu N_2 ve výbojové směsi na elektrickou rezistivitu ρ vrstev M–Si–B–C–N. U všech materiálů lze pozorovat, že ρ roste s rostoucím podílem N_2 . Tento trend je v souladu nejen se závislostí obsahu M na podílu N_2 ve výbojové směsi, ale také s vazebnou strukturou v závislosti na podílu N_2 (viz obr. 5.3). S rostoucím podílem N_2 ve výbojové směsi, a tedy i obsahu N (prvku s nejvyšší elektronegativitou: 3,04) ve vrstvách, dochází k postupnému nahrazování čtených homopolárních vazeb (jako Si–Si nebo B–B) vazbami heteropolárními (jako jsou Si–N a B–N). To ve výsledku vede k rozšíření zakázaného pásu [48]. Dále lze na obr. 5.4 pozorovat, že sklon závislosti ρ na podílu N_2 roste s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$.



Obrázek 5.4: Vliv kovového prvku M ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ a Hf) a podílu N_2 ve výbojové směsi na elektrickou rezistivitu vrstev M–Si–B–C–N. Rezistivita vrstev Zr–Si–B–C–N a Hf–Si–B–C–N pro podíl N_2 větší než 20 % nebyla měřitelná ($> 10^8 \Omega\text{m}$).

Na obr. 5.5 jsou ukázány závislosti indexu lomu n_{550} a extinkčního koeficientu k_{550} na M a podílu N_2 ve výbojové směsi. Podobně jako v případě elektrické rezistivity lze pozorovat stejné trendy pro všechny M: index lomu i extinkční koeficient klesají s rostoucím podílem N_2 , což charakterizuje změnu charakteru materiálu z částečně kovového (s nízkým obsahem N) na převážně kovalentní (s vysokým obsahem N). Také je zřejmé, že sklony závislostí n_{550} i k_{550} na podílu N_2 rostou s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$.



Obrázek 5.5: Vliv kovového prvku M ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ a Hf) a podílu N_2 ve výbojové směsi na index lomu (a) a extinkční koeficient (b) vrstev M–Si–B–C–N pro vlnovou délku 550 nm.

Hodnoty ρ i k_{550} (které přímo závisí na elektronové struktuře) se vzájemně doplňují a potvrzují změnu charakteru materiálu z kovového na izolant s rostoucím podílem N_2 ve výbojové směsi, a také s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$: materiál Hf-Si-B-C-N s vysokým obsahem N má vyšší elektrickou rezistivitu a optickou transparentitu než materiál Ti-Si-B-C-N s vysokým obsahem N.

K objasnění vlivu volby kovového prvku M na elektrickou vodivost a optickou transparentitu vrstev M–Si–B–C–N mohou přispět následující jevy:

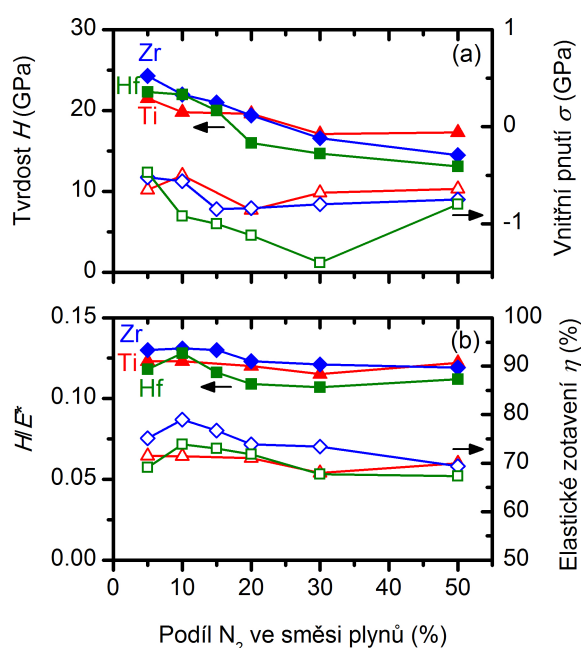
1. Nelze vyloučit malé rozdíly ve složení (pod hranicí rozlišení metody RBS) a tím i slabou závislost obsahu N ve vrstvách na volbě M. To však není hlavním důvodem závislosti elektrických a optických vlastností na volbě M, jelikož ρ materiálu Ti-Si-B-C-N připraveného při 50% podílu N_2 ve výbojové směsi je o několik řádů nižší než v případě Zr-Si-B-C-N připraveného při 15% podílu N_2 .

2. Rostoucí tendence k segregaci nanokrystalů v materiálu s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$ vede ke změně materiálu homogenního v celém objemu na materiál skládající se z nanokrystalů obklopených amorfni nevodivou maticí obsahující převážně lehké prvky.

3. Elektronová struktura materiálu může záviset na M dokonce i pro zcela homogenní materiály s totožným složením. S přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$ totiž klesá elektronegativita kovového prvku M, která je 1,54 pro Ti, 1,33 pro Zr a 1,30 pro Hf, tj. narůstá rozmezí elektronegativit v materiálech. To vede ke vzniku „více heteropolárních“ vazeb (jak už bylo zmíněno výše pro vliv podílu N_2 na elektrickou rezistivitu vrstev) a dochází k otevření širšího zakázaného pásu (detaily viz [I]).

5.1.4 Mechanické vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N

Na obr. 5.6 jsou ukázány mechanické vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N. Kompresní pnutí u všech vyšetřovaných vrstev je nižší než 1,5 GPa. Největší změny lze pozorovat u tvrdosti, která je v rozmezí 21–24 GPa u materiálů s nízkým obsahem N a s rostoucím podílem N_2 ve výbojové směsi klesá k 13–17 GPa pro materiály s vysokým obsahem N. Také v tomto případě je sklon závislosti H na podílu N_2 nejnižší pro $M = \text{Ti}$ (podobně jako u elektrické rezistivity a optických vlastností v předchozí podkapitole 5.1.3). Poměr H/E^* je u všech vrstev okolo 0,12 a elastické zotavení, které lehce klesá s rostoucím podílem N_2 , je v rozmezí 70–75 %. Hodnoty H/E^* jsou v rozmezí optimálních hodnot pro odolnost vůči vzniku a šíření trhlin ($> 0,1$ [46]).



Obrázek 5.6: Vliv kovového prvku M ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ a Hf) a podílu N_2 ve výbojové směsi na mechanické vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N.

Mechanické vlastnosti vrstev M–Si–B–C–N jsou důsledkem jejich struktury na nanometrové a atomární škále, a také pevnosti jednotlivých vazeb. Prvním faktorem, ovlivňujícím mechanické vlastnosti, je již výše zmíněná rostoucí tendence k segregaci nanokrystalů s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$, která může objasnit nejslabší závislost H na podílu N_2 ve výbojové směsi pro $M = \text{Ti}$ (kdy jsou materiály zcela homogenní pro všechna složení). Dalším faktorem, souvisejícím s tvrdostí materiálů, jsou koordinační čísla. Výpočty bylo zjištěno, že s rostoucím podílem N_2 klesá celkové průměrné koordinační číslo v materiálech M–Si–B–C–N, což je spojeno s klesající tvrdostí (viz obr. 5.6).

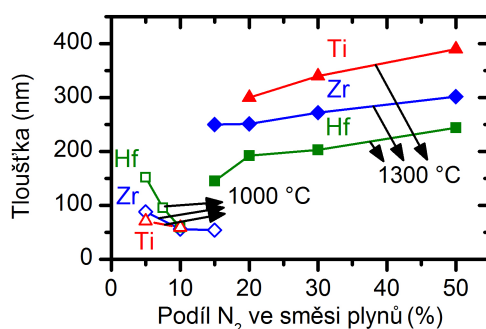
5.1.5 Oxidační odolnost vrstev M–Si–B–C–N ve vzduchu

Obr. 5.7 ukazuje vliv volby kovového prvku a podílu N_2 ve výbojové směsi na oxidační odolnost vrstev M–Si–B–C–N ve vzduchu, která je charakterizována pomocí tloušťky povrchové oxidové

5.1 Závislost vlastností vrstev M–Si–B–C–N ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) na výběru kovového prvku: experimentální a *ab-initio* studie

vrstvy vytvořené při ohřevu vrstev. Na obr. 5.7 jsou uvedeny dvě různé teploty ohřevu, jelikož počátek oxidace materiálů závisí na podílu N_2 : 1000 °C (materiály s nízkým obsahem N) a 1300 °C (materiály s vysokým obsahem N). V případě materiálů s nízkým obsahem N roste tloušťka povrchové oxidové vrstvy s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$, zatímco u materiálů s vysokým obsahem N je tomu naopak – dochází k poklesu tloušťky povrchové oxidové vrstvy (tj. roste oxidační odolnost) s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$. Dále lze pozorovat že oxidační odolnost lehce klesá s rostoucím podílem N_2 v rozmezí 20–50 %. To je způsobeno klesajícím obsahem M a Si a zároveň rostoucím obsahem B a C ve vrstvách, a následně také v ochranné povrchové oxidové vrstvě.

K vysvětlení závislosti oxidační odolnosti vrstev na volbě prvku M byly provedeny výpočty energie související s oxidací jednotlivých fází obsahujících M (podrobnosti v [I]). Ukázalo se, že tato energie narůstá s přechodem $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Hf}$, což vysvětluje také nárůst tloušťky oxidové vrstvy pro materiály s nízkým obsahem N (levá část obr. 5.7). U materiálů s vysokým obsahem N lze předpokládat, že oxidační odolnost je (spíše než termodynamikou) řízena kinetikou.



Obrázek 5.7: Vliv kovového prvku M ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ a Hf) a podílu N_2 ve výbojové směsi na tloušťku povrchové oxidové vrstvy po ohřevu vrstev M–Si–B–C–N v syntetickém vzduchu do 1000 °C (materiály s nízkým obsahem N) a 1300 °C (materiály s vysokým obsahem N).

5.2 Vrstvy Hf–B–Si–C–N s řízenou elektrickou vodivostí a optickou transparentí, a s vysokou oxidační odolností do 1600 °C

Cílem této části práce byla příprava materiálu Hf–B–Si–C–N s dostatečně vysokou tvrdostí, elektrickou vodivostí nebo optickou transparentí a oxidační odolností na vzduchu. Vrstvy byly připraveny pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním z terče 65 % B₄C + 20 % Si + 15 % Hf při výkonu 500 W ve směsi Ar + N₂ (při podílu N₂ ve výbojové směsi 0–50 %) o celkovém tlaku 0,5 Pa. Opakovací frekvence napěťových pulzů byla 10 kHz a střída 85 % nebo 50 % (tj. délky napěťových pulzů 85 μs nebo 50 μs). Substráty Si(100) a SiC byly vyhřívány na 450 °C a byly na plovoucím potenciálu. Byl zkoumán vliv poměru dusíku v plynné směsi a také zkrácení délky napěťového pulzu (t_{on}) na strukturu, mechanické, elektrické a optické vlastnosti vrstev a na jejich oxidační odolnost.

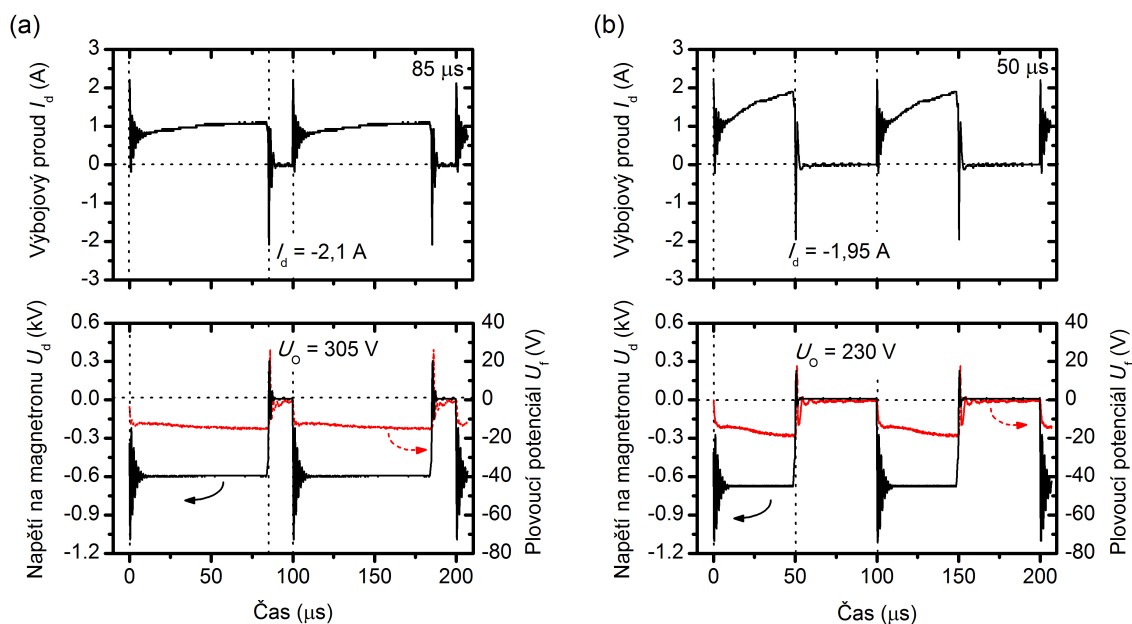
Výsledky této studie byly publikovány v článkách [II], [III] a [IV].

5.2.1 Výbojové charakteristiky při depozici vrstev

Obr. 5.8 ukazuje časový vývoj napětí na magnetronu U_d , výbojového proudu I_d a plovoucího potenciálu na substrátech U_f během pulzního reaktivního magnetronového naprašování vrstev Hf–B–Si–C–N ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂. S ohledem na požadavek připravit všechny vrstvy ze systému Hf–B–Si–C–N za stejných depozičních podmínek (viz [30, 49]) byla délka napěťového pulzu t_{on} nastavena na 85 μs, což při opakovací frekvenci pulzů 10 kHz odpovídá střídě 85 % (viz obr. 5.8 a). Doba $t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$ byla zvolena na základě odhadů (viz [26]) kritické doby t_{kr} pro průraz nevodivých vrstev a vznik mikrooblouků na složeném terči B₄C–Si–Hf při reaktivním naprašování vrstev Hf–B–Si–C–N ve směsi Ar + N₂. Nejkratší kritická doba byla vypočítána pro nevodivé vrstvy h–BN: $t_{\text{kr}} = 70–209 \mu\text{s}$ pro $I_d = 1 \text{ A}$. Za účelem zvýšení kvality připravovaných vrstev Hf–B–Si–C–N (tj. bez defektů a s nízkou povrchovou drsností) byla použita také zkrácená délka pulzů $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$, tj. střída 50 % (viz obr. 5.8 b). V případě kratší délky pulzů $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$ je výbojový proud I_d přibližně 1,5× vyšší než pro $t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$ (při stejném průměrném výkonu na terči 500 W) a výpočtem bylo zjištěno, že t_{kr} pro h–BN klesne na 46–139 μs.

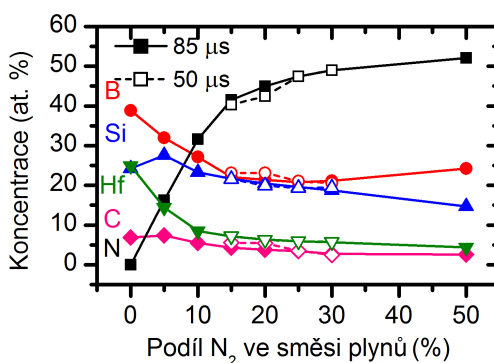
Jak lze vidět na obr. 5.8, po záporných napěťových pulzech dochází ke krátkodobým překmitům napětí do vysokých kladných hodnot ($U_o = 305 \text{ V}$ pro $t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$ a $U_o = 230 \text{ V}$ pro $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$), které jsou spojené s odpovídajícími velkými toky elektronů z plazmatu na terč (viz záporné hodnoty výbojového proudu $I_d = -2,1 \text{ A}$ a $-1,95 \text{ A}$). Vysoký kladný potenciál terče vede k okamžitému zvýšení potenciálu plazmatu v celém depozičním systému lehce nad hodnoty U_o [50–52]. Jelikož je plovoucí potenciál v tomto krátkém časovém úseku napěťového pulzu v našem zařízení pouze $U_f = 25 \text{ V}$ pro $t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$ a $U_f = 20 \text{ V}$ pro $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$, jsou rostoucí vrstvy bombardovány ionty s vysokou kinetickou energií. To nám umožňuje dosáhnout denzifikace vrstev bez použití předpětí na substrátech. Nižší hodnota napětí při překmitu U_o pro $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$ je důsledkem vyšší vodivosti plazmatu (viz výrazně vyšší I_d při lehce vyšším $|U_d|$ na obr. 5.8) během 50 μs napěťových pulzů s 1,7× vyšším průměrným výkonem na terči v pulzu (1 000 W) v porovnání s 85 μs pulzy (590 W).

Velké toky elektronů na terč po záporných napěťových pulzech rychle neutralizují kladný



Obrázek 5.8: Časové průběhy napětí na magnetronu U_d , výbojového proudu I_d a plovoucího potenciálu na substrátech U_f při pulzním reaktivním naprašování vrstev Hf-B-Si-C-N ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ při délce napěťových pulzů 85 μs (a) a 50 μs (b).

náboj nashromážděný na částech terče pokrytých nevodivými vrstvami, což je velice důležité pro stabilitu výboje, a tedy i pro kvalitu připravených vrstev. Oscilace výbojového proudu, ke kterým dochází na samém počátku záporných napěťových pulzů, jsou oscilující kapacitní proudy v elektrickém zdroji doprovázené oscilacemi napětí na magnetronu.

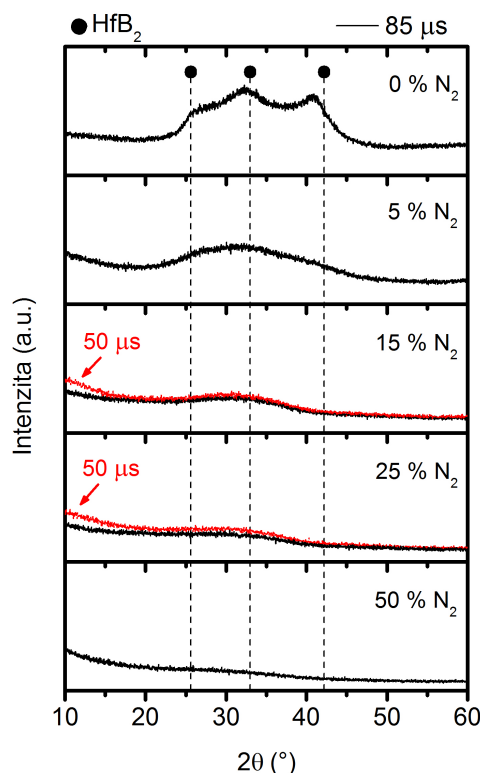


Obrázek 5.9: Prvkové složení vrstev Hf-B-Si-C-N připravených při různých podílech N₂ v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μs (plné symboly) a 50 μs (prázdné symboly).

5.2.2 Prvkové složení a struktura vrstev Hf-B-Si-C-N

Závislost prvkového složení vrstev Hf-B-Si-C-N na podílu N₂ ve výbojové směsi je ukázána na obr. 5.9. Nárůst podílu N₂ z 0 % na 50 % má za následek navýšení obsahu N ve vrstvách

(z 0 at.% na 52 at.%), které je doprovázeno poklesem obsahu ostatních prvků ve vrstvách: Hf (z 25 at.% na 4 at.%), B (z 39 at.% na 24 at.%), Si (z 24 at.% na 15 at.%) a C (z 7 at.% na 3 at.%). Prvkové složení vrstev je výrazně ovlivněno rozdílnými rozprašovacími výtěžky pro jednotlivé prvky zastoupené na složeném terči B₄C-Si-Hf a také komplikovanými procesy, ke kterým dochází v plazmatu a na povrchu rostoucích vrstev. Za zmínku také stojí poměr obsahu Hf a B ve vrstvách, který klesá z hodnoty 25:39 = 0,64 pro 0% podíl N₂ na 4:24 = 0,17 pro 50% podíl N₂. Rozdíly v prvkovém složení vrstev Hf-B-Si-C-N připravených při dvou různých t_{on} jsou velice malé a jsou v rámci chyby měření.



Obrázek 5.10: Difraktogramy vrstev Hf-B-Si-C-N připravených při různých podílech N₂ v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μs a 50 μs . Vyznačeny jsou hlavní píky HfB₂.

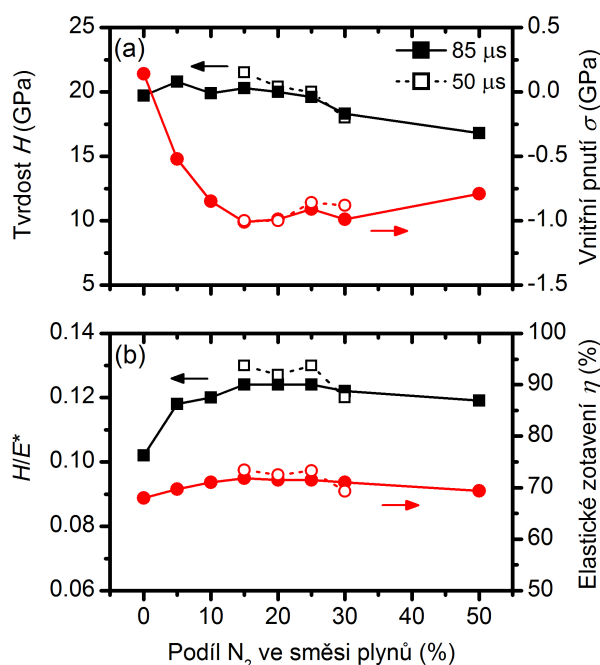
Obr. 5.10 ukazuje difraktogramy vrstev Hf-B-Si-C-N připravených při podílu N₂ ve směsi plynů v rozmezí 0–50 %. V případě vrstvy Hf-B-Si-C připravené v čistém argonu jsou patrné rozšířené píky o nízké intenzitě, které odpovídají polykrystalické struktuře obsahující nanokrystaly HfB₂ (či na bázi HfB₂) s hexagonální mřížkou (karta 38-1398 v [47]). Dle [47] je poloha difrakčního píku odpovídající orientaci (001) $2\theta = 25,63^\circ$, pro orientaci (100) je poloha píku $2\theta = 32,92^\circ$ a v případě orientace (101) je $2\theta = 42,17^\circ$. Lze se domnívat, že tyto nanokrystaly mohou v podmřížce B obsahovat také Si a/nebo C, jelikož obsah Hf je v této vrstvě pouze 25 at.% (tj. pod hodnotou 33 at.% odpovídající HfB₂) a poměr obsahu Hf a B ve vrstvě je 25:39 (tj. vyšší než poměr 1:2 v HfB₂). S tím také pravděpodobně souvisí posun píků na obr. 5.10 od jejich teoretických pozic. Vzhledem k prvkovému složení vrstvy Hf-B-Si-C lze dále očekávat, že nanokrystaly HfB₂ jsou obklopeny amorfni matricí obsahující Si, C a také Hf. Vrstvu Hf-B-Si-C

lze tedy považovat za nanokompozitní materiál skládající se z nanokrystalů HfB₂ (či na bázi HfB₂) v amorfnní matici.

Jak je dále z obr. 5.10 patrné, přidání N₂ do výbojové směsi, které vede k rychlému nárůstu obsahu N ve vrstvách (viz obr. 5.9), má za následek silnou amorfizaci materiálu, a všechny vrstvy Hf-B-Si-C-N lze tudíž považovat za XRD amorfnní materiály.

5.2.3 Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí vrstev Hf-B-Si-C-N

Široké rozmezí hodnot podílu N₂ ve výbojové směsi, vedoucí k širokému rozsahu prvkového složení (viz předchozí podkapitola 5.2.2), má také významný vliv na fyzikální vlastnosti (mechanické, elektrické a optické) vrstev Hf-B-Si-C-N, které budou popsány v následujících podkapitolách.



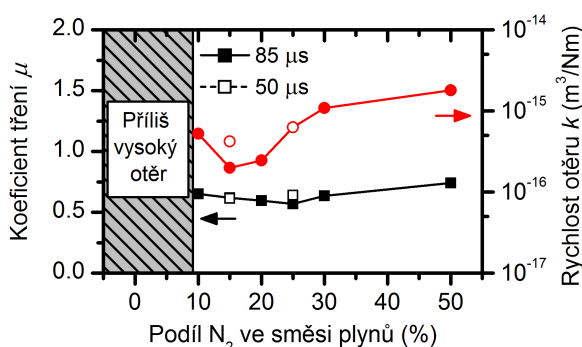
Obrázek 5.11: Tvrdost a vnitřní pnutí (a), a poměr H/E^* (H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul) a elastické zotavení (b) vrstev Hf-B-Si-C-N připravených při různých podílech N₂ v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μ s (plné symboly) a 50 μ s (prázdné symboly).

Obr. 5.11 a zobrazuje tvrdost a vnitřní pnutí vrstev připravených při různých podílech N₂ ve výbojové směsi. Vrstva Hf-B-Si-C připravená v čistém argonu vykazuje relativně vysokou tvrdost 20 GPa při nízkém tahovém pnutí 0,1 GPa. Poměrně vysoká tvrdost této vrstvy je důsledkem již výše zmíněné nanokompozitní struktury (obr. 5.10). Přidání N₂ do plynné směsi (až do 25 %) a následná amorfizace vrstev Hf-B-Si-C-N vede ke vzniku tlakového pnutí až -1 GPa, avšak bez výraznějších změn v tvrdosti. Pokles tvrdosti, který lze očekávat v důsledku přechodu struktury od nanokompozitní k amorfnní, je pro tento rozsah podílu N₂ kompenzován nárůstem tvrdosti v důsledku tlakového pnutí. Další zvýšení podílu N₂ z 25 % na 50 % vede k postupnému poklesu tvrdosti z 20 GPa na 17 GPa.

Obr. 5.11 b ukazuje poměr H/E^* a elastické zotavení vrstev připravených při podílu N_2 v rozmezí 0–50 %. Vrstva Hf–B–Si–C připravená v čistém argonu vykazuje vysoký poměr $H/E^* = 0,1$ a elastické zotavení 68 %. Dále lze pozorovat, že s rostoucím podílem N_2 až do 25 % roste poměr H/E^* (až k hodnotě 0,13) i elastické zotavení (až 73 %). Na základě vysokých hodnot poměru H/E^* lze očekávat, že tyto vrstvy mohou vykazovat vysokou odolnost vůči vzniku trhlin [46]. Podobně jako v případě tvrdosti vede další nárůst podílu N_2 z 25 % na 50 % k pomalému poklesu poměru H/E^* (na 0,12) a elastického zotavení (na 69 %).

5.2.4 Tribologické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–C–N

Na obr. 5.12 je ukázán koeficient tření a rychlost otěru vrstev v závislosti na podílu N_2 ve výbojové směsi v rozmezí 0–50 %. V případě vrstev připravených při podílu $N_2 < 10$ % došlo po několika metrech k prodření kuličky až na substrát, a nebylo tak možné změřit tribologické vlastnosti těchto vrstev, ačkoli vykazovaly poměrně vysokou tvrdost (20–21 GPa) a dobrou elasticitu (68–71 %). Vrstvy připravené při podílech N_2 v rozmezí 10–25 % vykazují pokles koeficientu tření z 0,65 na 0,57 s rostoucím podílem N_2 a rychlost otěru se pohybuje v rozmezí $2–6 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Další zvýšení podílu N_2 až na 50 % má za následek nárůst jak koeficientu tření až na hodnotu 0,74, tak i rychlosti otěru na $2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. K hodnotám rychlosti otěru je potřeba zmínit, že byly ovlivněny ostrůvky materiálu kuličky, které zůstaly v tribologické dráze. Všechny naměřené hodnoty koeficientu tření jsou nižší než hodnoty publikované pro materiály HfB_2 a Hf(B,N) v [53].



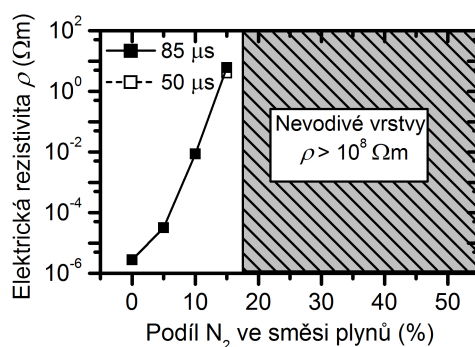
Obrázek 5.12: Koeficient tření a rychlost otěru vrstev Hf–B–Si–C–N připravených při různých podílech N_2 v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μs (plné symboly) a 50 μs (prázdné symboly).

5.2.5 Elektrické a optické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–C–N

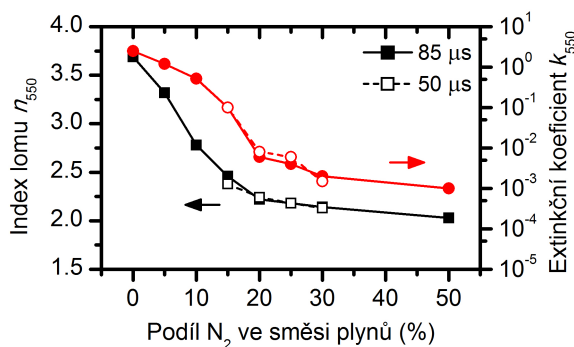
Obr. 5.13 a 5.14 ukazují vliv podílu N_2 v plynné směsi na vlastnosti, které souvisí s elektronovou strukturou vrstev Hf–B–Si–C–N: na elektrickou rezistivitu ρ (obr. 5.13), index lomu n_{550} a extinkční koeficient k_{550} (obr. 5.14). Jak lze na obou obrázcích pozorovat, s přidáním N do vrstev se z materiálu s kovovým charakterem stává izolant. Kovový charakter vrstvy Hf–B–Si–C připravené v čistém argonu je dán velmi nízkou hodnotou $\rho = 2,8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ (což je velmi

5.2 Vrstvy Hf–B–Si–C–N s řízenou elektrickou vodivostí a optickou transparentí, a s vysokou oxidační odolností do 1600 °C

blízko hodnotám udávaným v literatuře pro čistý HfB₂: 2,3–3,0 × 10⁻⁶ Ωm v [54]) a vysokou hodnotou $k_{550} = 2,51$. Rostoucí obsah N v materiálu má za následek rychlý nárůst ρ až na hodnoty 6 Ωm a 4 Ωm pro vrstvy připravené při 15% podílu N₂ v plynné směsi a $t_{on} = 85$ a 50 μs. Pro podíly N₂ > 15 % dosahuje ρ neměřitelně vysokých hodnot (> 10⁸ Ωm). Tento trend potvrzuje také strmě klesající extinkční koeficient k_{550} až k hodnotám < 10⁻² pro podíly N₂ > 15 % (kdy se ρ stává neměřitelnou) a dále pod 10⁻³ pro 50% podíl N₂. Index lomu s rostoucím podílem N₂ také monotónně klesá z hodnoty $n_{550} = 3,69$ pro 0% podíl N₂ na 2,03 pro 50% podíl N₂.



Obrázek 5.13: Elektrická rezistivita vrstev Hf–B–Si–C–N připravených při různých podílech N₂ v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μs (plné symboly) a 50 μs (prázdné symboly).



Obrázek 5.14: Index lomu a extinkční koeficient (pro vlnovou délku 550 nm) vrstev Hf–B–Si–C–N připravených při různých podílech N₂ v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μs (plné symboly) a 50 μs (prázdné symboly).

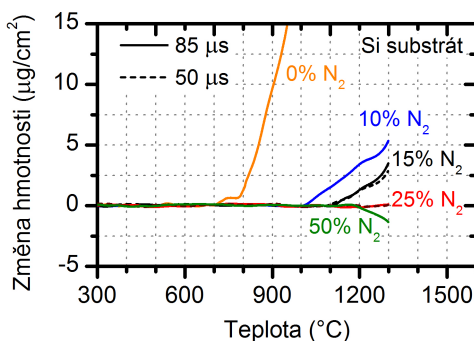
Trendy pozorované u závislostí elektrických a optických vlastností vrstev Hf–B–Si–C–N na podílu N₂ ve směsi plynů lze vysvětlit tím, že N má ze všech přítomných prvků zdaleka nejvyšší elektronegativitu. Jeho přidáním do vrstev se tak výrazně rozšíří rozsah elektronegativit v materiálu a vzniknou vazby s více heteropolárním charakterem, jako např. Si–N či B–N místo vazeb Si–Si nebo B–B (jak už bylo zmíněno v předchozí kapitole 5.1), což vede k rozšíření zakázaného pásu. Přítomnost N ve vrstvách tak má za následek nejen nárůst podílu amorfnní fáze obsahující lehké prvky, která odděluje vodivé nanokrystaly, ale také rostoucí nekovový charakter této fáze. Podobné chování již bylo pozorováno u kvaternárních materiálů ze systému

(Hf–)Si–B–C–N ([22] a [I]).

5.2.6 Vysokoteplotní chování vrstev Hf–B–Si–C–N ve vzduchu

Vysokoteplotní chování vrstev Hf–B–Si–C–N bylo charakterizováno pomocí termogravimetrické analýzy, rentgenové difrakce, spektroskopické elipsometrie a HRTEM s cílem pochopit složité procesy, ke kterým dochází v těchto materiálech při jejich ohřevu.

Na obr. 5.15 jsou termogravimetrické křivky vrstev Hf–B–Si–C–N po jejich ohřevu ve vzduchu do 1000 °C (pro podíl N₂ = 0 %) a do 1300 °C (pro podíl N₂ = 10–50 %). Za povšimnutí stojí měřítko vertikální osy, které ukazuje velmi malé změny hmotnosti (v řádech μg/cm²). Vrstva Hf–B–Si–C připravená v čistém argonu začíná oxidovat při 700 °C a její hmotnostní přírůstek detekovaný při teplotě 1000 °C je přibližně 25 μg/cm². Nárůst hmotnosti je způsobený oxidací prvků obsažených ve vrstvě, tj. vázáním kyslíku na tyto prvky, což vede k vytvoření povrchové oxidové vrstvy.



Obrázek 5.15: Termogravimetrické křivky vrstev Hf–B–Si–C–N měřené v syntetickém vzduchu s rychlostí ohřevu 10 °C/min do 1300 °C. Vrstvy byly deponovány na Si substráty při různých podílech N₂ v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μs (plná čára) a 50 μs (prerušovaná čára).

Přidání N do vrstev vede ke zvýšení jejich oxidační odolnosti, jelikož dochází k posunu počátku oxidace směrem k vyšším teplotám a výraznému snížení hmotnostní změny ($\pm 5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) při teplotě 1300 °C. Nízké změny hmotnosti jsou však ovlivněny nejen oxidací materiálu, ale také konkurenčními procesy, které vedou ke snižování hmotnosti (vypařování či vytékávání), především se jedná o ztrátu B a N [49]. Při ohřevu vrstev tak mohou současně probíhat procesy vedoucí k nárůstu i poklesu hmotnosti zároveň, a hmotnostní změny v důsledku jednotlivých procesů se tak kompenzují, jako je tomu v případě vrstev připravených při 25% podílu N₂ (viz obr. 5.15). U těchto vrstev nelze identifikovat počátek oxidace, jelikož u nich nejsou pozorovány žádné hmotnostní změny až do 1300 °C. Přítomnost obou typů kompenzujících se procesů potvrzují i tloušťky oxidových vrstev vytvořených na povrchu vrstev Hf–B–Si–C–N po jejich ohřevu ve vzduchu do 1300 °C (viz tab. 5.1), které jsou téměř stejné pro všechny podíly N₂, ačkoli u daných materiálů byly detekovány rozdílné hmotnostní přírůstky (viz obr. 5.15).

Na základě analýzy vlastností vrstev Hf–B–Si–C–N byly čtyři z nich deponovány na SiC substráty a potom podrobeny oxidačním testům v syntetickém vzduchu až do teploty 1700 °C.

5.2 Vrstvy Hf-B-Si-C-N s řízenou elektrickou vodivostí a optickou transparentí, a s vysokou oxidační odolností do 1600 °C

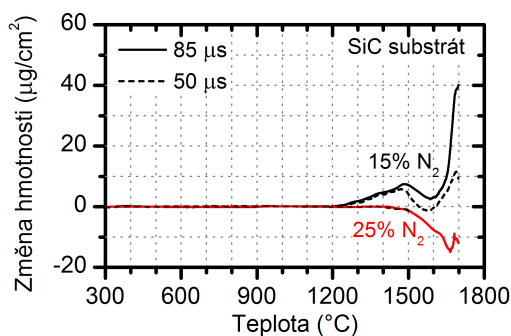
Tabulka 5.1: Tloušťky povrchových oxidových vrstev vytvořených při ohřevu (ve vzduchu do 1300 °C) vrstev Hf-B-Si-C-N připravených při různých podílech N₂ v plynné směsi a při délce napěťových pulzů 85 μs a 50 μs.

Podíl N ₂ (%)	10	15	25	50
t_{on} (μs)	85	85	50	85
Tloušťka oxidové vrstvy (nm)	145	142	132	140

Vybrány byly dostatečně tvrdé, elektricky vodivé a netransparentní vrstvy Hf-B-Si-C-N připravené při 15% podílu N₂ v plynné směsi, které při ohřevu ve vzduchu do 1300 °C vykazovaly velmi nízký nárůst hmotnosti, a také dostatečně tvrdé, nevodivé a opticky transparentní vrstvy připravené při 25% podílu N₂, u nichž nebyly při ohřevu ve vzduchu do 1300 °C detekovány žádné hmotnostní změny. Prvkové složení a vlastnosti vybraných vrstev jsou shrnuty v tab. 5.2.

Tabulka 5.2: Prvkové složení a vlastnosti vrstev Hf-B-Si-C-N vybraných pro testy oxidační odolnosti v syntetickém vzduchu do 1700 °C.

Složení (at.%)	Hf ₇ B ₂₂ Si ₂₂ C ₄ N ₄₂	Hf ₇ B ₂₃ Si ₂₂ C ₆ N ₄₀	Hf ₆ B ₂₁ Si ₂₀ C ₃ N ₄₇	Hf ₆ B ₂₁ Si ₁₉ C ₄ N ₄₇
Podíl N ₂ (%)	15	15	25	25
t_{on} (μs)	85	50	85	50
H (GPa)	20	22	20	20
H/E^* (-)	0,12	0,13	0,12	0,13
ρ (Ωm)	6	4	> 10 ⁸	> 10 ⁸
k_{550} (-)	1 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻¹	4 × 10 ⁻³	6 × 10 ⁻³



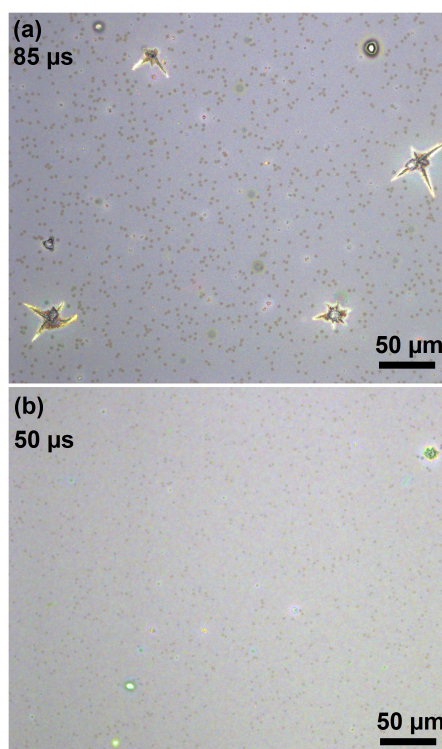
Obrázek 5.16: Termogravimetrické křivky vrstev Hf-B-Si-C-N měřené v syntetickém vzduchu s rychlostí ohřevu 10 °C/min do 1700 °C. Vrstvy Hf₇B₂₂Si₂₂C₄N₄₂ (plná čára) a Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ (přerušovaná čára) byly deponovány na SiC substráty ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂. Vrstvy Hf₆B₂₁Si₂₀C₃N₄₇ (plná čára) a Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇ (přerušovaná čára) byly deponovány na SiC substráty ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂. Délka napěťových pulzů byla 85 μs (plná čára) a 50 μs (přerušovaná čára).

Na obr. 5.16 jsou ukázány termogravimetrické křivky čtyř vybraných vrstev Hf-B-Si-C-N zřihaných ve vzduchu do 1700 °C. Křivky odpovídající vrstvám Hf₆B₂₁Si₂₀C₃N₄₇ a Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇ připraveným při 25% podílu N₂ se zcela překrývají a až do 1450 °C není detekována žádná

hmotnostní změna. Při vyšších teplotách lze pozorovat pozvolný pokles hmotnosti, který je při teplotě 1600 °C menší než 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (pro teploty nad 1500 °C ukázáno pouze pro vrstvu $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{20}\text{C}_3\text{N}_{47}$ připravenou při $t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$). U vrstev $\text{Hf}_7\text{B}_{22}\text{Si}_{22}\text{C}_4\text{N}_{42}$ a $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ připravených při 15% podílu N_2 nejsou pozorovány žádné změny hmotnosti až do 1200 °C. Od této teploty až do 1500 °C poté dochází k nárůstu hmotnosti a hmotnostní přírůstek při teplotě 1500 °C je méně než 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Při vyšších teplotách, mezi 1500 °C a 1600 °C, lze pozorovat následné snižování hmotnosti obou vzorků, což opět potvrzuje současnou přítomnost oxidace a také procesů vypařování. Při dalším zvyšování teploty až do 1700 °C dochází k hmotnostnímu nárůstu.

Dále je z obr. 5.16 zřejmé, že hmotnostní přírůstek je v případě vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ připravené při 15% podílu N_2 a $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$ výrazně nižší (při teplotě 1700 °C přibližně 4 \times), než je tomu u vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{22}\text{Si}_{22}\text{C}_4\text{N}_{42}$ připravené při $t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$. To naznačuje příznivý vliv zkrácení délky napěťových pulzů t_{on} z 85 μs na 50 μs na oxidační odolnost vrstev Hf–B–Si–C–N.

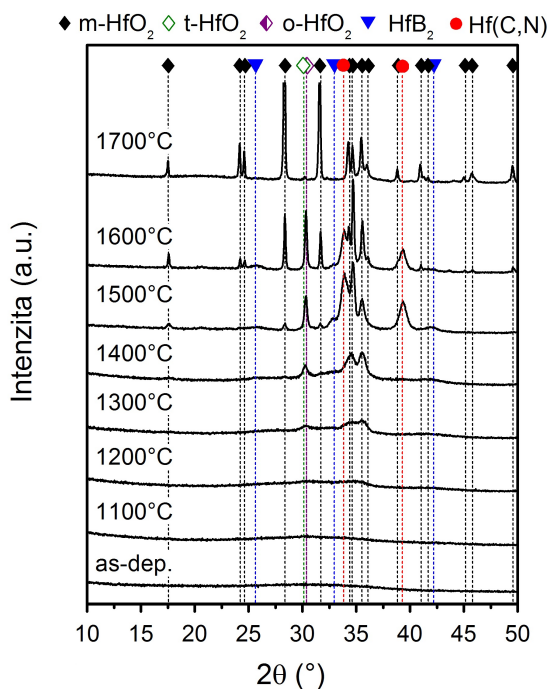
Prospěšný efekt zkrácení t_{on} lze pozorovat také na obr. 5.17, na kterém jsou zobrazeny snímky povrchů vrstev $\text{Hf}_7\text{B}_{22}\text{Si}_{22}\text{C}_4\text{N}_{42}$ ($t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$) a $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ ($t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$) po jejich ohřevu na 1400 °C po dobu 30 min. Ačkoli před ohřevem byly povrchy obou vrstev bez defektů, na obr. 5.17 a lze pozorovat mnohem četnější výskyt defektů na povrchu vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{22}\text{Si}_{22}\text{C}_4\text{N}_{42}$. Tyto defekty nepravidelných tvarů jsou převážně tvořeny oxidy Hf a Si.



Obrázek 5.17: LOM snímky povrchů vrstev $\text{Hf}_7\text{B}_{22}\text{Si}_{22}\text{C}_4\text{N}_{42}$ (a) a $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ (b) po ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu 1400 °C po dobu 30 min. Vrstvy byly deponovány na SiC substráty ve směsi 85 % Ar + 15 % N_2 při délce napěťových pulzů 85 μs (a) a 50 μs (b).

Uvážíme-li, že před ohřevem vykazovaly všechny vrstvy vysokou kvalitu povrchu bez defektů, nelze nižší výskyt povrchových defektů po ohřevu, který je spojen s vyšší teplotní stabilitou vrstev ve vzduchu, vysvětlit pouze nižším výskytem mikrooblouků na terči pro $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$. Vyšší oxidační odolnost vrstev deponovaných při zkrácené délce napěťových pulzů může také souviset se zvýšeným tokem iontů bombardujících rostoucí vrstvy v případě $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$ (z důvodu $1,7\times$ vyššího průměrného výkonu na terči v pulzu v porovnání s $t_{\text{on}} = 85 \mu\text{s}$, viz podkapitola 5.2.1), který je velmi důležitý pro denzifikaci připravovaných vrstev.

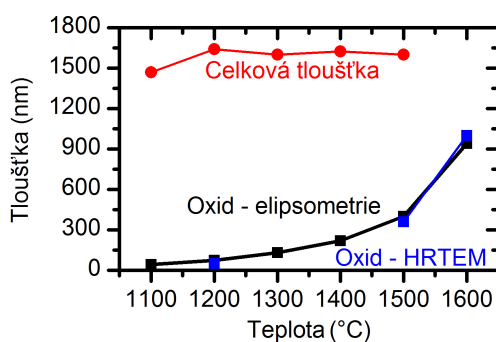
Vrstva $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ byla vybrána k detailnějšímu prozkoumání oxidačního chování za vysokých teplot. Byla deponována na Si a SiC substráty a byla žhána do teplot 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C (na Si substrátech), 1400 °C, 1500 °C a 1700 °C (na SiC). Rentgenogramy vrstev před ohřevem a po ohřevu na dané teploty jsou ukázány na obrázku 5.18. Na obr. 5.19 je pak zobrazena tloušťka povrchové oxidové vrstvy pro různé teploty ohřevu změřená pomocí elipsometrie a HRTEM, přičemž rozdíly v hodnotách naměřených oběma metodami jsou velice malé.



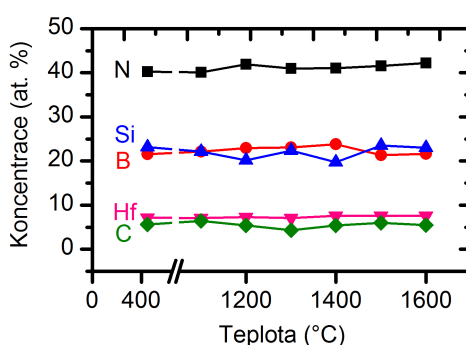
Obrázek 5.18: Difraktogramy vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ před ohřevem a po ohřevu v syntetickém vzduchu na teploty 1100–1700 °C. Jsou vyznačeny hlavní difrakční píky m-HfO₂, t-HfO₂, o-HfO₂, HfB₂ a Hf(C,N). Vrstva byly deponována ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ při délce napěťových pulzů 50 μs.

Jak je zřejmé z obr. 5.18, až do teploty 1200 °C nedochází k žádným změnám v amorfní struktuře materiálu. Na povrchu se vytvořila oxidová vrstva jen o tloušťce přibližně 50 nm. V případě ohřevu vrstvy na 1300 °C již lze pozorovat široké píky o nízké intenzitě, odpovídající oxidům m-HfO₂ (monoklinický; karta 34–0104 v [47]) a t-HfO₂ (tetragonální; karta 08–0342 v [47]) či o-HfO₂ (orthorombický; karta 04–003-6960 v [47]), z čehož lze usuzovat, že vytvořená povrchová oxidová vrstva (o tloušťce 132 nm) má nanokompozitní strukturu skládající se z nano-

krystalků HfO₂ a amorfni matrice na bázi SiO₂. Ohřev vrstvy na teplotu 1400 °C vede k nárůstu intenzity píků a poklesu jejich šířky, což souvisí s intenzivnější oxidací a krystalizací HfO₂. To potvrzuje i vyšší tloušťka vytvořené oxidové vrstvy (219 nm). S nárůstem teploty ohřevu na 1500 °C se objevují nové píky m-HfO₂ a také HfB₂ (karta 38-1398 v [47]) a píky, které lze identifikovat jako tuhý roztok Hf(C,N), jelikož se nacházejí přesně na pomezí HfC a HfN. Tloušťka oxidové vrstvy na povrchu narostla na přibližně 360 nm. Po ohřevu na 1600 °C tloušťka povrchové oxidové vrstvy již přesáhla 1 μm (viz obr. 5.19). Na obr. 5.18 můžeme pozorovat rostoucí intenzitu píků m-HfO₂ a t-HfO₂ (či o-HfO₂) a naopak pokles intenzity píků odpovídajících HfB₂ a Hf(C,N). Ohřev vrstvy Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ na teplotu 1700 °C vedl k jejímu „prooxidování“ v celé její tloušťce. Na difraktogramu lze identifikovat pouze píky m-HfO₂ a pík t-HfO₂ (či o-HfO₂) o velmi slabé intenzitě.



Obrázek 5.19: Tloušťka povrchové oxidové vrstvy po ohřevu v syntetickém vzduchu na teploty 1100–1600 °C a celková tloušťka vrstvy Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ měřená pomocí HRTEM a elipsometrie. Vrstva byla deponována ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ při délce napěťových pulzů 50 μs.



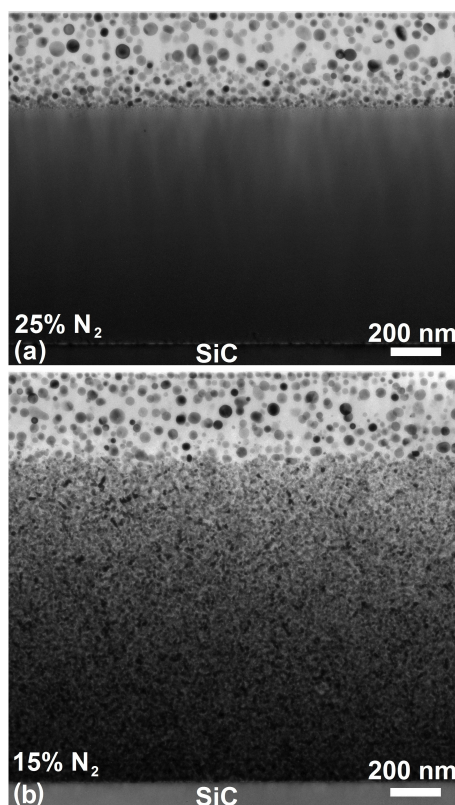
Obrázek 5.20: Prvkové složení vrstvy Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ po depozici a po ohřevu v syntetickém vzduchu na teploty 1100–1600 °C. Vrstva byly deponována ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ při délce napěťových pulzů 50 μs.

Na obr. 5.20 je ukázáno prvkové složení vrstvy Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ po depozici a po ohřevu v syntetickém vzduchu na teploty 1100–1600 °C. Je nutno zmínit, že se jedná pouze o prvkové složení samotné vrstvy, tj. pod povrchovou nanokompozitní oxidovou vrstvou. Lze pozorovat,

5.2 Vrstvy Hf-B-Si-C-N s řízenou elektrickou vodivostí a optickou transparentností, a s vysokou oxidační odolností do 1600 °C

že prvkové složení vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ je velmi stabilní až do 1600 °C, jelikož všechny detekované změny v zastoupení jednotlivých prvků jsou menší než chyba měření metody RBS.

Kromě zkoumání teplotního vývoje struktury vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ bylo na základě termogravimetrické analýzy (viz obr. 5.16) také provedeno porovnání mikrostruktur (obr. 5.21) elektricky vodivé vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ a opticky transparentní vrstvy $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$, které byly připraveny při podílech N_2 ve výbojové směsi 15 % a 25 % a $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$, po jejich ohřevu do 1500 °C. Na obr. 5.21 je patrné, že mikrostruktura vrstev $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ a $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ je tvořena dvěma vrstvami – původní připravenou vrstvou Hf-B-Si-C-N a povrchovou oxidovou vrstvou vytvořenou oxidací při ohřevu, která se skládá z jemně rozložených nanočástic $m\text{-HfO}_2$ a $t\text{-HfO}_2$ či $o\text{-HfO}_2$, které jsou vnořené do amorfni matrice na bázi SiO_2 . U obou vrstev $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ a $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ byla zjištěna téměř stejná tloušťka povrchové oxidové vrstvy, okolo 360 nm. Velice podobná oxidová vrstva (avšak s větší tloušťkou 545 nm) byla pozorována také u vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{17}\text{C}_4\text{N}_{45}$ připravené a studované na našem pracovišti před několika lety [49, 55].



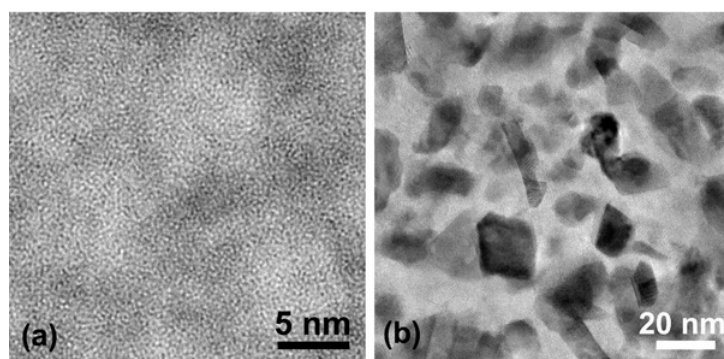
Obrázek 5.21: HRTEM snímky průřezů vrstev $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ (a) a $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ (b) po ohřevu v syntetickém vzduchu do teploty 1500 °C. Vrstvy byly deponovány na SiC substráty ve směsích 75 % Ar + 25 % N_2 a 85 % Ar + 15 % N_2 při délce napěťových pulzů 50 μs .

V případě vrstvy $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ (obr. 5.21a) zůstala struktura původní vrstvy (o tloušťce 940 nm) i po ohřevu ve vzduchu na 1500 °C homogenní a amorfni. U vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ (obr. 5.21b) však bylo vytvoření povrchového oxidu při ohřevu na 1500 °C doprovázeno destabilizací původní vrstvy (o zbývající tloušťce 1240 nm), u níž těsně pod rozhraním s oxidovou

vrstvou došlo k částečné krystalizaci a vzniku nanokrystalické struktury. I přes to je však materiál účinně chráněn povrchovou oxidovou vrstvou, jelikož, jak bylo ukázáno na obr. 5.20, prvkové složení vrstvy $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ je velice stabilní až do 1600 °C.

Výrazné rozdíly v mikrostruktuře vrstev $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ a $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ po jejich ohřevu na teplotu 1500 °C opět ukazují, že jen malé rozdíly v jejich prvkovém složení vedou nejen k výrazným rozdílům ve vlastnostech materiálů v nadeponovaném stavu (viz např. elektrické a optické vlastnosti v tab. 5.2), ale také k rozdílům ve vysokoteplotním chování.

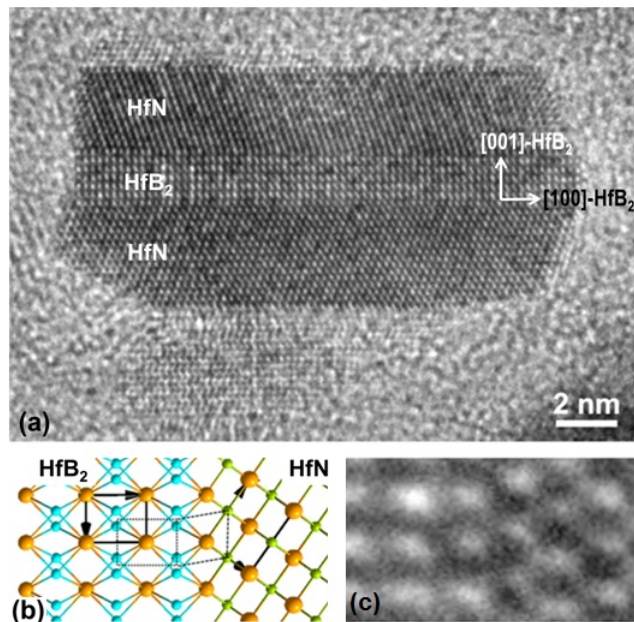
Na obr. 5.22 a je detailní HRTEM snímek vrstvy $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ pod povrchovou oxidovou vrstvou. Tmavší oblasti jsou bohaté na Hf, zatímco ve světlejších oblastech je vysoký obsah lehkých prvků (B, Si, C a N). Na obr. 5.22 b je podobný HRTEM snímek pro vrstvu $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$. Jak již bylo diskutováno výše, tato vrstva má zcela odlišnou mikrostrukturu po ohřevu do 1500 °C. V materiálu došlo k vytvoření nanočástic o velikosti zhruba 20 nm. Tyto nanočástice jsou nejspíše bohaté na Hf (tj. mohou být tvořeny fázemi jako HfN a HfB_2), zatímco lehké prvky jsou spíše na jejich hranicích. Jelikož je mikrostruktura této vrstvy poměrně komplexní, byla dále intenzivně zkoumána pomocí HRTEM.



Obrázek 5.22: HRTEM snímky vrstev $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ (a) a $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ (b) pod oxidovou vrstvou po ohřevu v syntetickém vzduchu do teploty 1500 °C. Vrstvy byly deponovány na SiC substráty ve směsích 75 % Ar + 25 % N_2 a 85 % Ar + 15 % N_2 při délce napěťových pulzů 50 μs .

Pod oxidovou vrstvou materiálu $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ byla zjištěna přítomnost hned několika různých krystalických fází a struktur. Ve světlejších oblastech mezi nanočásticemi se jedná o Si_3N_4 a BN. Nanočástice byly identifikovány jako krystaly HfB_2 a HfN, které vůči sobě zaujímají zajímavé vzájemné uspořádání. Jak lze vidět na obr. 5.23 a, jedná se o „sendvičovou“ strukturu, kde HfB_2 tvoří jádro, které je shora i zdola obklopeno HfN, přičemž rozhraní mezi oběma fázemi jsou koherentní. Intenzivním zkoumáním byla zjištěna přítomnost takových struktur i v několika dalších oblastech vrstvy. Na základě získaných poznatků se lze domnívat, že z amorfni fáze se nejprve vytváří HfB_2 (což souvisí i s nižší entalpií spojenou s jeho vznikem oproti HfN) a jeho rovina (001) pak slouží jako nízkoenergetické místo pro nukleaci HfN. Krystalografickou koherenci fází HfB_2 a HfN lze poměrně snadno objasnit pomocí uspořádání jejich mřížek. HfB_2 má těsně uspořádanou hexagonální strukturu, kde se pravidelně střídají vrstvy Hf (A_{Hf}) a B (B_{B}): $\dots A_{\text{Hf}} B_{\text{B}} A_{\text{Hf}} B_{\text{B}} A_{\text{Hf}} \dots$. Oproti tomu HfN má fcc mřížku, kde se pravidelně střídají vrstvy Hf (A_{Hf} , B_{Hf} , C_{Hf}) a N (A_{N} , B_{N} , C_{N}): $\dots A_{\text{Hf}} B_{\text{N}} C_{\text{Hf}} A_{\text{N}} B_{\text{Hf}} C_{\text{N}} A_{\text{Hf}} B_{\text{N}} \dots$.

Vrstvy Hf mají v HfB₂ i HfN stejné uspořádání, a mohou být tedy záměnné. Snadno tak může dojít ke koherentnímu propojení HfB₂ a HfN prostřednictvím sdílení jedné vrstvy Hf, např.: ...A_{Hf}B_BA_{Hf}B_BA_{Hf}B_NC_{Hf}A_NB_{Hf}C_N..., jak je naznačeno na obr. 5.23 b.



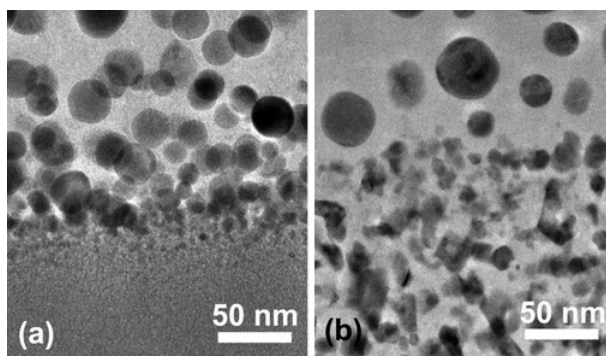
Obrázek 5.23: HRTEM snímek struktury HfB₂ a HfN (a), projekce koherentního spojení HfB₂ a HfN (b) a HRTEM snímek rozhraní HfB₂ a HfN (c).

Jelikož byly v mikrostruktuře vrstev Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇ a Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ po jejich ohřevu do 1500 °C pozorovány výrazné rozdíly, bylo podrobně zkoumáno také rozhraní mezi povrchovým oxidem a spodní nezoxidovanou vrstvou. Jak je zřejmé z obr. 5.24, i zde jsou patrné rozdíly. V případě vrstvy Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇ jsou na rozhraní hustě uspořádané drobné nanočástice nepravidelného tvaru, které se směrem k povrchu zvětšují (~ 20–30 nm) a postupně nabývají kulového tvaru. Jedná se o nanočástice HfO₂, mezi nimiž byla zjištěna také přítomnost krystalického SiO₂. Při oxidaci tohoto materiálu kyslík difunduje až k rozhraní, kde reaguje s prvky obsaženými ve vrstvě a dochází k nukleaci HfO₂ spolu s SiO₂ z původně amorfni struktury. Ostatní prvky obsažené ve vrstvě poté nejpravděpodobněji tvoří amorfni matrici na bázi SiO_x (borosilikátové sklo), jež obklopuje tyto nanokrystaly, jak již bylo pozorováno dříve u podobných materiálů [49, 55].

V případě vrstvy Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ vypadá rozhraní rozdílně, jelikož spodní nezoxidovaná vrstva není amorfni, ale skládá se z několika různých krystalických fází. Při průniku kyslíku na rozhraní mezi zoxidovanou a nezoxidovanou vrstvou tak dochází k oxidaci již přítomných krystalických fází, které mají rozdílnou oxidační kinetiku, a proto rozhraní není tak ostré. Nad rozhraním byla pozorována přítomnost sférických částic HfO₂ a také krystalů SiO₂, podobně jako v případě vrstvy Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇.

Uvážíme-li nízkou tepelnou vodivost HfO₂ (< 1 W/mK) a vysokou hustotu SiO₂ (2,5 g/cm³), je zřejmé, že rozhraní mezi povrchovým oxidem a spodní nezoxidovanou vrstvou představuje u obou vyšetřovaných vrstev účinnou difuzní bariéru nejen vůči průniku tepla, ale také kyslíku.

5.2 Vrstvy Hf-B-Si-C-N s řízenou elektrickou vodivostí a optickou transparentností, a s vysokou oxidační odolností do 1600 °C



Obrázek 5.24: HRTEM snímky rozhraní vrstev $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ (a) a $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ (b) s oxidovou vrstvou po ohřevu v syntetickém vzduchu do teploty 1500 °C. Vrstvy byly deponovány na SiC substráty ve směsích 75 % Ar + 25 % N_2 a 85 % Ar + 15 % N_2 při délce napěťových pulzů 50 μs .

A to navzdory rozdílné mikrostruktúře obou vrstev po jejich ohřevu do 1500 °C a z toho plynoucích odlišných oxidačních procesů. Díky této účinné bariéře vykazují obě vrstvy $\text{Hf}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_4\text{N}_{47}$ i $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{22}\text{C}_6\text{N}_{40}$ mimořádnou vysokoteplotní oxidační odolnost ve vzduchu, o čemž svědčí i fakt, že pod jejich povrchovou oxidovou vrstvou nebyla ani u jedné zjištěna přítomnost kyslíku, a také teplotní stabilita jejich prvkového složení (viz obr. 5.20).

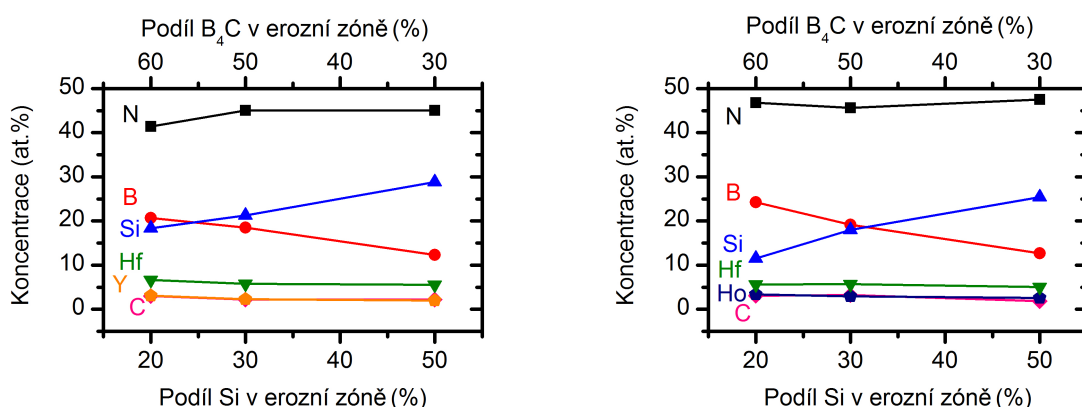
5.3 Vysokoteplotní nevodivé vrstvy Hf-B-Si-X-C-N ($X = Y, Ho$) s vysokou optickou transparentí

V této kapitole bude ukázán vliv přidání Y nebo Ho do vrstev Hf-B-Si-C-N na jejich složení, strukturu a vlastnosti, především pak na optické vlastnosti a vysokoteplotní chování. Prvky Y a Ho byly vybrány na základě výjimečných vlastností silikátů těchto prvků (viz kapitola 2.4), díky nimž jsou vhodné pro vysokoteplotní aplikace v náročných prostředích, jako jsou povlaky EBC. Účelem bylo obohacení povrchové oxidové vrstvy, která vzniká při ohřevu vrstev ve vzduchu a která tvoří účinnou bariéru vůči další oxidaci materiálu. Zároveň byl kladen důraz na optickou transparentí těchto vrstev (proto byly všechny vrstvy připravovány při 25% podílu N_2 ve výbojové směsi, viz předchozí kapitola 5.2).

Vrstvy byly připravovány pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním ze složeného terče (65–30) % B_4C + (15–50) % Si + 15 % Hf + 5 % X nebo 30 % B_4C + 50 % Si + 20 % Hf ve směsi 75 % Ar + 25 % N_2 při celkovém tlaku 0,5 Pa, průměrném výkonu na terči 500 W, opakovací frekvenci pulzů 10 kHz a délce napěťových pulzů 50 μs (tj. při střídě 50 %). Vrstvy byly deponovány na Si a SiC substráty na plovoucím potenciálu při teplotě 450 °C.

5.3.1 Prvkové složení a struktura vrstev Hf-B-Si-X-C-N

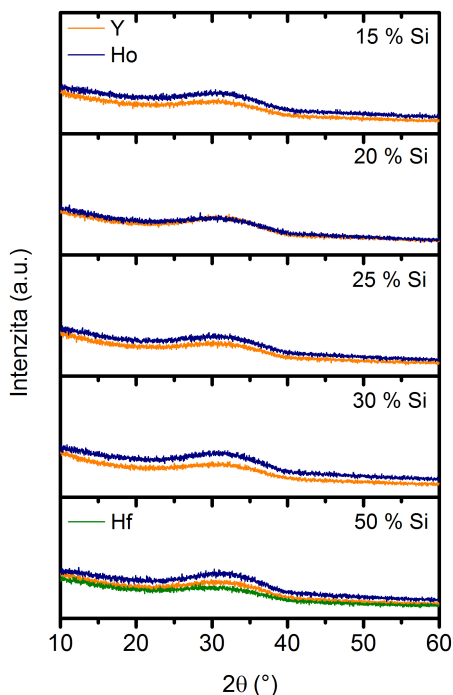
Závislost prvkového složení vrstev Hf-B-Si-X-C-N na podílu Si v erozní zóně terče je ukázána na obr. 5.25. Nárůst podílu Si z 20 % na 50 % má za následek navýšení obsahu Si ve vrstvách z 19 at.% na 29 at.% ($X = Y$) a z 12 at.% na 25 at.% ($X = Ho$), což je doprovázeno poklesem obsahu B ve vrstvách z 21 at.% na 12 at.% ($X = Y$) a z 24 at.% na 13 at.% ($X = Ho$). Obsah N ve vrstvách je v rozmezí 42–45 at.% ($X = Y$) a 46–48 at.% ($X = Ho$), a obsah Hf je 6–7 at.% ($X = Y$) a 5–6 at.% ($X = Ho$). Obsahy C, Y a Ho jsou mezi 2 a 3 at.%. Obsahy nečistot ve vrstvách jsou pro H < 1 at.% a v případě Ar < 4 at.%.



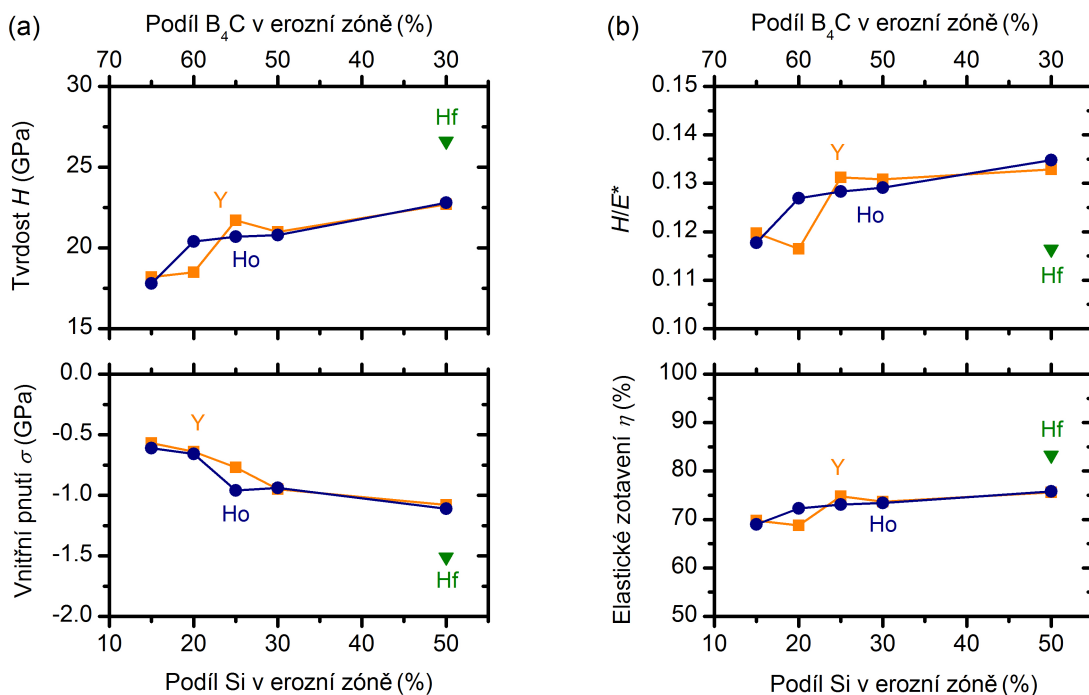
Obrázek 5.25: Prvkové složení vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = Y$ nebo Ho) připravených ve směsi 75 % Ar + 25 % N_2 při 5% podílu X, 15% Hf a různých podílech Si v erozní zóně terče.

Obr. 5.26 ukazuje strukturu vrstev Hf-B-Si-X-C-N připravených při různých podílech Si v erozní zóně terče. Lze pozorovat, že všechny vrstvy vykazují amorfní strukturu.

5.3 Vysokoteplotní nevodivé vrstvy Hf-B-Si-X-C-N ($X = Y, Ho$) s vysokou optickou transparentností



Obrázek 5.26: Difraktogramy vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = Y$ nebo Ho) připravených ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂ při 5% podílu X, 15% Hf a různých podílech Si v erozní zóně terče. Pro porovnání je uvedena křivka získaná při 20 % Hf a 50 % Si v erozní zóně terče.



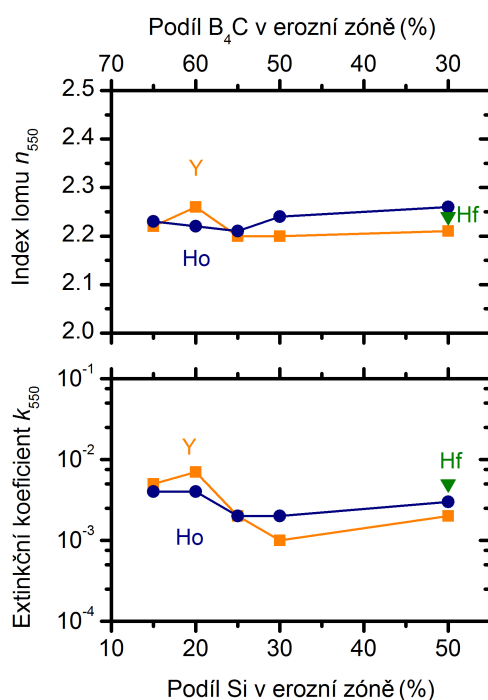
Obrázek 5.27: Mechanické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = Y$ nebo Ho) připravených ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂ při 5% podílu X, 15% Hf a různých podílech Si v erozní zóně terče. Pro porovnání jsou uvedeny hodnoty získané při 20 % Hf a 50 % Si v erozní zóně terče.

5.3.2 Mechanické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N

Na obr. 5.27 jsou ukázány mechanické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N v závislosti na podílu Si v erozní zóně terče. Obr. 5.27 a zobrazuje tvrdost a vnitřní pnutí vrstev. S nárůstem podílu Si z 15 % na 50 % dochází ke zvýšení tvrdosti (z 18 na 23 GPa), což souvisí především s rostoucím kompresním pnutím ve vrstvách. Na obr. 5.27 b je ukázán poměr H/E^* a elastické zotavení vrstev Hf-B-Si-X-C-N. Opět lze pozorovat nárůst H/E^* (0,12–0,13) i elastického zotavení (70–76 %) s rostoucím podílem Si. Pro porovnání jsou také ukázány hodnoty pro vrstvu Hf-B-Si-C-N připravenou při 20% podílu Hf a 50% podílu Si v erozní zóně terče. Tato vrstva vykazuje vyšší tvrdost (27 GPa), zároveň také vyšší kompresní pnutí (–1,5 GPa), nižší poměr H/E^* (především kvůli výrazně vyšší hodnotě E^*) a vyšší elastické zotavení (83 %).

5.3.3 Elektrické a optické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N

Všechny vrstvy Hf-B-Si-X-C-N jsou elektricky nevodivé podobně jako vrstvy Hf-B-Si-C-N, které byly také připraveny ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂, jak bylo ukázáno a diskutováno v podkapitole 5.2.5.



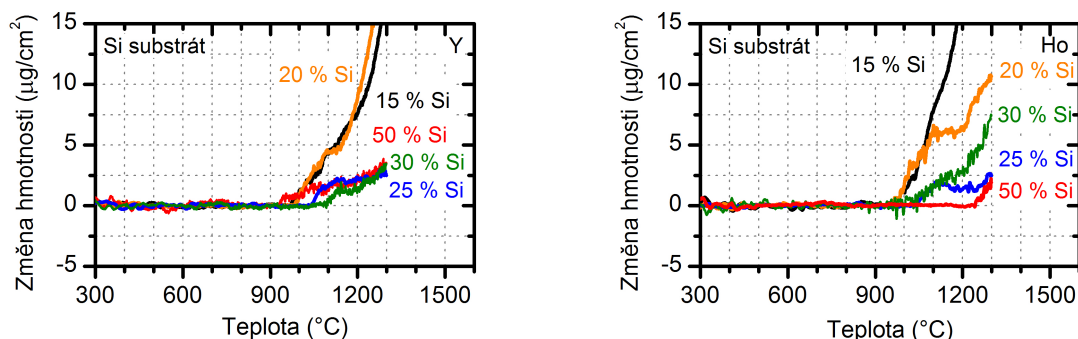
Obrázek 5.28: Index lomu a extinkční koeficient (pro vlnovou délku 550 nm) vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = Y$ nebo Ho) připravených ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂ při 5% podílu X, 15% Hf a různých podílech Si v erozní zóně terče. Pro porovnání jsou uvedeny hodnoty získané při 20% Hf a 50% Si v erozní zóně terče.

Obr. 5.28 ukazuje vliv podílu Si v erozní zóně na optické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N, index lomu n_{550} a extinkční koeficient k_{550} . Index lomu je u všech připravených vrstev v rozmezí 2,20–2,26. Při zvýšení podílu Si v erozní zóně terče nad 20 % lze pozorovat zvýšení optické

transparence vrstev: pro 30% Si podíl je $k_{550} = 1 \times 10^{-3}$ ($X = Y$) a $k_{550} = 2 \times 10^{-3}$ ($X = Ho$), a pro 50% Si podíl je $k_{550} = 2 \times 10^{-3}$ ($X = Y$) a $k_{550} = 3 \times 10^{-3}$ ($X = Ho$). Vrstva připravená při 20% Hf a 50% Si podílu vykazuje $k_{550} = 5 \times 10^{-3}$. Vrstvy s přidáním vzácných zemin tedy vykazují nižší hodnoty extinkčního koeficientu. Nicméně u všech připravených vrstev jsou hodnoty k_{550} v řádu 10^{-3} , tj. vykazují vysokou optickou transparentí.

5.3.4 Oxidační odolnost vrstev Hf-B-Si-X-C-N ve vzduchu

Na obr. 5.29 jsou ukázány termogravimetrické křivky vrstev Hf-B-Si-X-C-N připravených při různých podílech Si v erozní zóně terče, které byly získány při jejich ohřevu ve vzduchu do teploty 1300 °C.



Obrázek 5.29: Termogravimetrické křivky vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = Y$ nebo Ho) měřené v syntetickém vzduchu s rychlostí ohřevu 10 °C/min do 1300 °C. Vrstvy byly deponovány ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂ na Si substráty při 5% podílu X, 15% Hf a různých podílech Si v erozní zóně terče.

Levá část obr. 5.29 ukazuje křivky pro vrstvy Hf-B-Si-Y-C-N. Je zřejmé, že zvýšení podílu Si nad 20 % vede k výraznému snížení hmotnostního přírůstku z více než 15 μg/cm² na hodnoty v rozmezí 2,5–3,5 μg/cm². Vrstvy připravené při 25% a 30% podílu Si začínají oxidovat až při teplotách přibližně 1050 °C a 1100 °C. Na jejich povrchu se vytvořila oxidová vrstva o tloušťce 181 nm a 183 nm. Vrstva Hf-B-Si-Y-C-N připravená při 50% podílu Si sice začíná oxidovat již při teplotě okolo 930 °C, ale na jejím povrchu byla naměřena oxidová vrstva o tloušťce jen 101 nm.

Na pravé části obr. 5.29 jsou zobrazeny křivky získané pro vrstvy Hf-B-Si-Ho-C-N. V případě 15% a 20% podílu Si lze pozorovat, že oxidace vrstev začíná při teplotách okolo 950 °C, ale pro podíl Si 20 % došlo k významnému snížení hmotnostního nárůstu na 11 μg/cm². Při teplotě okolo 1000 °C začínají oxidovat také vrstvy připravené při 25% a 30% podílu Si. Pro vrstvu připravenou při 25% podílu Si však lze pozorovat mnohem nižší hmotnostní přírůstek při 1300 °C (jen 2,5 μg/cm²), ačkoli na povrchu obou vrstev se vytvořila oxidová vrstva o přibližně stejné tloušťce, a to 265 a 270 nm. Nejvyšší oxidační odolnost však vykazuje vrstva Hf-B-Si-Ho-C-N připravená při 50% podílu Si, u které nelze pozorovat žádné změny hmotnosti až do teploty přibližně 1250 °C. Poté dochází k mírnému nárůstu hmotnosti, který je při teplotě 1300 °C přibližně 2,2 μg/cm² a je spojen s vytvořením povrchové oxidové vrstvy o tloušťce 149 nm.

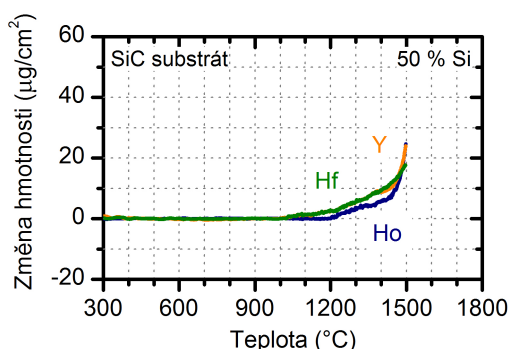
5.3 Vysokoteplotní nevodivé vrstvy Hf-B-Si-X-C-N (X = Y, Ho) s vysokou optickou transparentí

Na základě analýzy vlastností vrstev Hf-B-Si-X-C-N a jejich vysokoteplotního chování byly dvě z nich deponovány na SiC substráty a byly podrobeny oxidačním testům v syntetickém vzduchu až do teploty 1500 °C. Jednalo se o vrstvy připravené při 50% podílu Si v erozní zóně terče, které vykazovaly ze všech připravených vrstev nejvyšší tvrdost, vysokou optickou transparentí a vysokou oxidační odolnost do 1300 °C (s velmi malými hmotnostními změnami a tloušťkami vytvořené oxidové vrstvy). Pro porovnání byla také připravena vrstva Hf-B-Si-C-N při 20 % Hf a 50 % Si v erozní zóně terče. Prvkové složení a vlastnosti tří vybraných vrstev jsou shrnuty v tab. 5.3.

Tabulka 5.3: Prvkové složení a vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N (X = Y, Ho) a Hf-B-Si-C-N vybraných pro testy oxidační odolnosti v syntetickém vzduchu do 1500 °C.

Složení (at.%)	Hf ₆ B ₁₂ Si ₂₉ Y ₂ C ₂ N ₄₅	Hf ₅ B ₁₃ Si ₂₅ Ho ₃ C ₂ N ₄₈	Hf-B-Si-C-N
Podíl Si (%)	50	50	50
H (GPa)	23	23	27
H/E* (-)	0,13	0,13	0,12
ρ (Ωm)	> 10 ⁸	> 10 ⁸	> 10 ⁸
k ₅₅₀ (-)	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	5 × 10 ⁻³
Tloušťka oxidu při 1300 °C (nm)	101	149	-

Termogravimetrické křivky získané při ohřevu vybraných vrstev ve vzduchu do 1500 °C jsou ukázány na obr. 5.30. Oxidace vrstvy Hf-B-Si-C-N začíná při teplotě 1000 °C a byl u ní detekován nejnižší hmotnostní přírůstek při 1500 °C, přibližně 18 μg/cm². Povrchová oxidová vrstva vytvořená během ohřevu měla tloušťku 243 nm. Při stejné teplotě (1000 °C) začíná také oxidovat vrstva Hf₆B₁₂Si₂₉Y₂C₂N₄₅, u které lze sice pozorovat vyšší hmotnostní nárůst při ohřevu do 1500 °C (24 μg/cm²), ale na jejím povrchu se vytvořila tenká oxidová vrstva o tloušťce jen 194 nm. Téměř stejný hmotnostní přírůstek při ohřevu do 1500 °C byl naměřen také u vrstvy Hf₅B₁₃Si₂₅Ho₃C₂N₄₈, což vedlo k vytvoření oxidové vrstvy o podobné tloušťce (202 nm), avšak k oxidaci této vrstvy dochází až při teplotách nad 1200 °C.



Obrázek 5.30: Termogravimetrické křivky vrstev Hf-B-Si-X-C-N (X = Y nebo Ho) měřené v syntetickém vzduchu s rychlostí ohřevu 10 °C/min do 1500 °C. Vrstvy byly deponovány ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂ na SiC substráty při 5% podílu X, 15% Hf a 50% podílu Si v erozní zóně terče. Pro porovnání je uvedena křivka získaná při 20 % Hf a 50 % Si v erozní zóně terče.

5.3 Vysokoteplotní nevodivé vrstvy $Hf-B-Si-X-C-N$ ($X = Y, Ho$) s vysokou optickou transparentí

Tato část dizertační práce přináší základní údaje o zcela nových vysokoteplotních materiálech s dostatečnou tvrdostí a vysokou optickou transparentí. Bude základem navazujícího výzkumu provedeného v laboratořích centra NTIS na Fakultě aplikovaných věd, který bude zaměřen na hlubší objasnění teplotní stability a oxidační odolnosti těchto materiálů za velmi vysokých teplot.

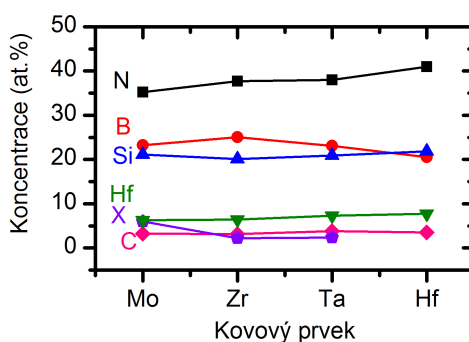
5.4 Multikomponentní vrstvy Hf–B–Si–X–C–N (X = Mo, Zr, Ta) se zvýšenou elektrickou vodivostí

V této kapitole bude ukázán vliv přidání Mo, Zr nebo Ta do vrstev Hf–B–Si–C–N na jejich složení, strukturu a vlastnosti. Cílem bylo připravit vrstvy se zvýšenou elektrickou vodivostí a vysokou oxidační odolností za vysokých teplot. Proto byly vrstvy Hf–B–Si–X–C–N připravovány ve výbojové směsi s 15% podílem N₂ (viz kapitola 5.2).

Vrstvy byly připravovány pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním ze složeného terče (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (10–20) % Hf + 5 % X či (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (15–25) % Hf ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ při celkovém tlaku 0,5 Pa, průměrném výkonu na terči 500 W, opakovací frekvenci pulzů 10 kHz, délce napěťových pulzů 50 μs (tj. při střídě 50 %). Vrstvy byly deponovány na Si a SiC substráty na plovoucím potenciálu při teplotě 450 °C.

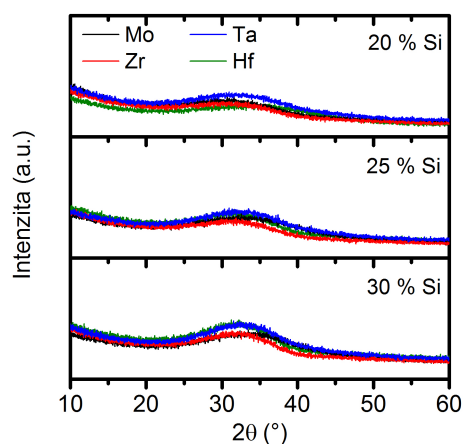
5.4.1 Prvkové složení a struktura vrstev Hf–B–Si–X–C–N

Obr. 5.31 ukazuje prvkové složení vrstev připravených z terče 55 % B₄C + 25 % Si + 15 % Hf + 5 % X nebo 55 % B₄C + 25 % Si + 20 % Hf. Jsou patrné pouze malé rozdíly ve složení vrstev: Hf₇B₂₃Si₂₁Mo₆C₃N₃₅, Hf₇B₂₅Si₂₀Zr₂C₃N₃₈, Hf₇B₂₃Si₂₁Ta₂C₄N₃₈ a Hf₈B₂₁Si₂₂C₄N₄₁. Obsahy nečistot ve vrstvách jsou pro H < 1 at.% a v případě Ar < 4 at.%.

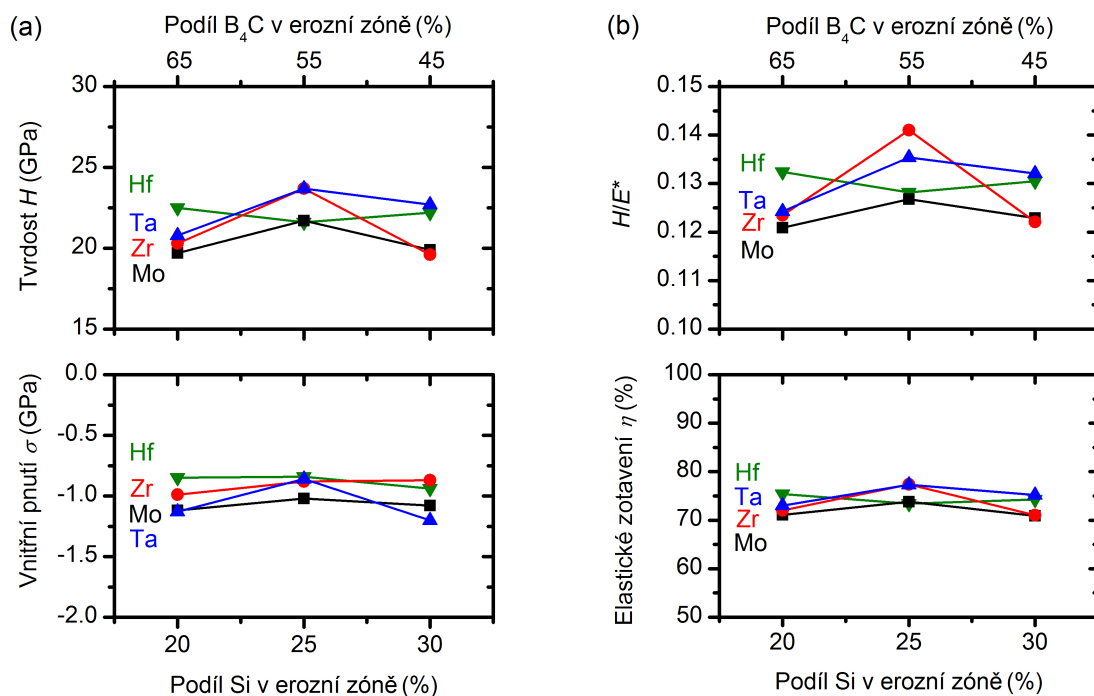


Obrázek 5.31: Prvkové složení vrstev Hf–B–Si–X–C–N (X = Mo, Zr, Ta) připravených ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ z terče 55 % B₄C + 25 % Si + 15 % Hf + 5 % X nebo 55 % B₄C + 25 % Si + 20 % Hf (viz označení Hf).

Obr. 5.32 ukazuje strukturu vrstev Hf–B–Si–X–C–N připravených při různých podílech Si v erozní zóně terče. Lze pozorovat, že všechny vrstvy vykazují amorfní strukturu.



Obrázek 5.32: Difraktogramy vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ta}$) připravených ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ z terče (po řadě 65, 55 a 45) % B₄C + (20, 25 a 30) % Si + (10, 15 a 20) % Hf + 5 % X nebo (65, 55 a 45) % B₄C + (20, 25 a 30) % Si + (15, 20 a 25) % Hf (zelené křivky označené Hf).



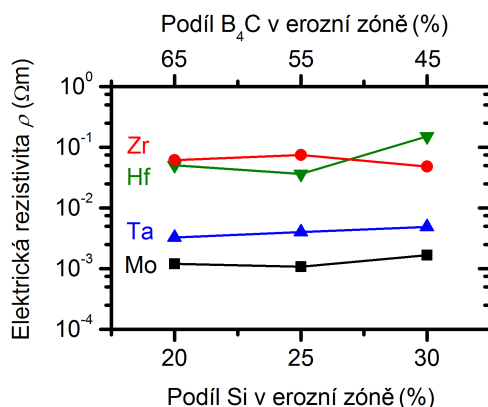
Obrázek 5.33: Mechanické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ta}$) připravených ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ z terče (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (10–20) % Hf + 5 % X nebo (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (15–25) % Hf (zelené křivky označené Hf).

5.4.2 Mechanické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N

Na obr. 5.33 jsou ukázány mechanické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N v závislosti na podílu Si v erozní zóně terče. Obr. 5.33 a zobrazuje tvrdost a vnitřní pnutí vrstev. Tvrdost všech připravených vrstev je relativně vysoká, v rozmezí 20–24 GPa a kompresní pnutí se pohybuje okolo 1 GPa. Poměr H/E^* a elastické zotavení vrstev Hf-B-Si-X-C-N jsou ukázány na obr. 5.33 b. Všechny vrstvy vykazují vysoké hodnoty poměru H/E^* v rozmezí 0,12–0,14 GPa a elastického zotavení 71–77 %.

5.4.3 Elektrické a optické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N

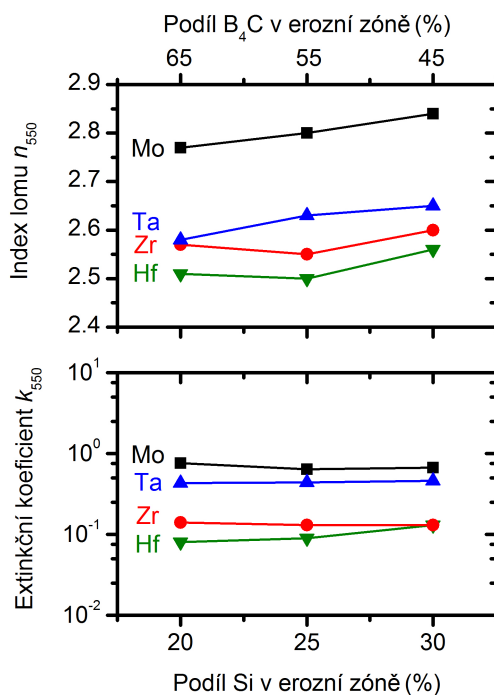
Na obr. 5.34 je ukázán vliv prvku X a podílu Si v erozní zóně terče na elektrickou rezistivitu ρ vrstev Hf-B-Si-X-C-N. Lze pozorovat, že měnící se podíl Si nemá výrazný vliv na elektrické vlastnosti vrstev. Mnohem výraznější efekt je zřejmý pro různé prvky X přidané do vrstev. Vrstvy Hf-B-Si-C-N a Hf-B-Si-Zr-C-N mají elektrickou rezistivitu v rozmezí $4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$. V případě $X = \text{Ta}$ nebo Mo však lze pozorovat, že bylo dosaženo výrazného snížení elektrické rezistivity: u vrstev Hf-B-Si-Ta-C-N je $\rho = 3 - 5 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$, u vrstev Hf-B-Si-Mo-C-N dokonce $\rho = 1 - 2 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$.



Obrázek 5.34: Elektrická rezistivita vrstev Hf-B-Si-X-C-N ($X = \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ta}$) připravených ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ z terče (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (10–20) % Hf + 5 % X nebo (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (15–25) % Hf (zelená křivka označená Hf).

Více kovový charakter vrstev Hf-B-Si-Ta-C-N a Hf-B-Si-Mo-C-N v porovnání s vrstvami Hf-B-Si-C-N a Hf-B-Si-Zr-C-N potvrzuje i obr. 5.35, který ukazuje optické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-X-C-N, index lomu n_{550} a extinkční koeficient k_{550} . Rostoucí podíl Si v erozní zóně terče vede k pomalému nárůstu indexu lomu a na extinkční koeficient vrstev nemá výrazný vliv. Větší rozdíly můžeme pozorovat pro různé prvky X. Vrstvy Hf-B-Si-C-N a Hf-B-Si-Zr-C-N (vrstvy s vyšší elektrickou rezistivitou) mají vyšší optickou transparentci, tj. nižší hodnoty $k_{550} \simeq 0,1$. Vodivější vrstvy Hf-B-Si-Ta-C-N a Hf-B-Si-Mo-C-N vykazují vyšší hodnoty $k_{550} \simeq 0,4$ a $k_{550} \simeq 0,7$.

Pozorované rozdíly v elektrických a optických vlastnostech vrstev Hf-B-Si-X-C-N pro různé prvky X mohou souviset s několika různými efekty (detaily viz podkapitola 5.1.3). Může se jednat



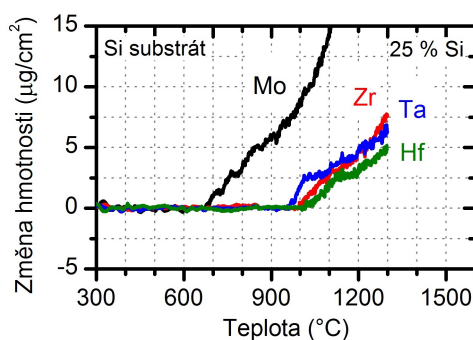
Obrázek 5.35: Index lomu a extinkční koeficient (pro vlnovou délku 550 nm) vrstev Hf–B–Si–X–C–N ($X = \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ta}$) připravených ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ z terče (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (10–20) % Hf + 5 % X nebo (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (15–25) % Hf (zelené křivky označené Hf).

o drobné rozdíly v prvkovém složení vrstev (viz podkapitola 5.4.1) či struktuře, případně také o rozdíly elektronegativit jednotlivých kovových prvků, které lze uvádět v pořadí: Hf (1,3) < Zr (1,33) < Ta (1,5) < Mo (2,16). Čím nižší je elektronegativita kovového prvku, tím vyšší je rozmezí elektronegativit v materiálu (nejvyšší elektronegativitu ze všech obsažených prvků má N, a to 3,04), což vede k rozšíření zakázaného pásu [48]. Hlubší pochopení uvedených rozdílů však vyžaduje použití realistických teoretických modelů (viz podkapitola 5.1).

5.4.4 Oxidační odolnost vrstev Hf–B–Si–X–C–N ve vzduchu

Na obr. 5.36 jsou termogravimetrické křivky (ohřev ve vzduchu do 1300 °C) vrstev Hf₇B₂₃Si₂₁Mo₆C₃N₃₅, Hf₇B₂₅Si₂₀Zr₂C₃N₃₈, Hf₇B₂₃Si₂₁Ta₂C₄N₃₈ a Hf₈B₂₁Si₂₂C₄N₄₁ připravených při 25% podílu Si, které vykazovaly nejlepší mechanické vlastnosti (např. $H = 22 - 24$ GPa, viz obr. 5.33). Nejnižší oxidační odolnost vykazuje vrstva Hf₇B₂₃Si₂₁Mo₆C₃N₃₅, která začíná oxidovat již při teplotě okolo 670 °C a hmotnostní přírůstek detekovaný při 1300 °C je > 30 μg/cm². Na jejím povrchu se při ohřevu vytvořila poměrně tlustá oxidová vrstva o tloušťce 690 nm. V případě vrstev Hf₇B₂₅Si₂₀Zr₂C₃N₃₈, Hf₇B₂₃Si₂₁Ta₂C₄N₃₈ i Hf₈B₂₁Si₂₂C₄N₄₁ lze pozorovat mnohem nižší hmotnostní přírůstky při 1300 °C (< 8 μg/cm²), u vrstvy Hf₈B₂₁Si₂₂C₄N₄₁ dokonce jen 5 μg/cm². Oxidace těchto vrstev začíná při vyšších teplotách, v rozmezí 950–1000 °C. Také tloušťka oxidové vrstvy vytvořené při ohřevu do 1300 °C je mnohem nižší, ve všech případech okolo 200 nm. Všechny tyto vrstvy tedy vykazují výrazně vyšší oxidační odolnost

oproti vrstvě $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{21}\text{Mo}_6\text{C}_3\text{N}_{35}$.



Obrázek 5.36: Termogravimetrické křivky vrstev Hf-B-Si-X-C-N (X = Mo, Zr, Ta) měřené v syntetickém vzduchu s rychlostí ohřevu 10 °C/min do 1300 °C. Vrstvy byly deponovány ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂ na Si substráty z terče 55 % B₄C + 25 % Si + 15 % Hf + 5 % X nebo 55 % B₄C + 25 % Si + 20 % Hf (zelená křivka označená Hf).

Tato část dizertační práce přináší základní údaje o zcela nových multikomponentních materiálech s dostatečnou tvrdostí, zvýšenou elektrickou vodivostí a vysokou oxidační odolností za poměrně vysokých teplot. Také ona bude základem navazujícího výzkumu, který bude zaměřen na hlubší objasnění teplotní stability a oxidační odolnosti těchto materiálů.

6 Závěr

Předkládaná dizertační práce se zabývá problematikou přípravy nových tenkovrstvých multifunkčních materiálů s vysokou teplotní stabilitou pomocí pulzního reaktivního naprašování a studia jejich vlastností. Zvláštní pozornost byla věnována mechanickým, elektrickým a optickým vlastnostem připravených materiálů a jejich oxidační odolnosti za vysokých teplot. Všechny dílčí cíle dizertační práce, stanovené v kapitole 3, byly splněny.

Hlavní výsledky dosažené v rámci této dizertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. Vrstvy M–Si–B–C–N (M = Ti, Zr, Hf) byly připraveny pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním z terče 65 % B₄C + 20 % Si + 15 % M ve směsi Ar + N₂ (při 5–50% podílu N₂). Experimentální poznatky byly doplněny ab-initio výpočty. Bylo zjištěno, že volba kovového prvku M má výrazný vliv na některé vlastnosti materiálů. Především bylo ukázáno, že s přechodem Ti → Zr → Hf narůstá tendence k segregaci nanokrystalů v materiálu. Zatímco při 5% podílu N₂ ve výbojové směsi je vrstva Ti–Si–B–C–N zcela amorfní, vrstva Hf–Si–B–C–N má nanokompozitní strukturu obsahující nanokrystalky HfB₂. Pro vrstvy s vysokým obsahem N bylo dále ukázáno, že přechod Ti → Zr → Hf vede k rozšíření zakázaného pásu, a tedy k nárůstu elektrické rezistivity a optické transparency, a také k vyšší oxidační odolnosti vrstev M–Si–B–C–N. V případě materiálů s nízkým obsahem N bylo zjištěno, že s přechodem Ti → Zr → Hf narůstá energie související s oxidační fází obsahující kovový prvek M, a tedy klesá oxidační odolnost vrstev M–Si–B–C–N. Volba kovového prvku naopak nemá téměř žádný vliv na mechanické vlastnosti a vazebné preference. Experimentálně získané poznatky byly v naprostém souladu se závěry získanými na základě výpočtů.
2. Byla provedena studie složení, struktury a vlastností vrstev Hf–B–Si–C–N připravených pulzním magnetronovým naprašováním z terče 65 % B₄C + 20 % Si + 15 % Hf ve směsi Ar + N₂ (při 0–50% podílu N₂). Především byl zkoumán vliv podílu dusíku v plynné směsi a také zkrácení délky napěťových pulzů (t_{on}) z 85 μ s na 50 μ s na vlastnosti připravených materiálů. Bylo zjištěno, že zatímco podíl N₂ má významný vliv na složení, strukturu, mechanické, elektrické a optické vlastnosti vrstev Hf–B–Si–C–N, efekt zkrácení délky napěťových pulzů je zanedbatelný. Rostoucí podíl N₂ vede k silné amorfizaci materiálů, k pozvolnému poklesu tvrdosti (z 20 GPa při 25% podílu N₂ na 17 GPa při 50% podílu N₂) a ke strmému nárůstu elektrické rezistivity až do neměřitelně vysokých hodnot ($> 10^8 \Omega$ m) a optické transparency, tj. poklesu extinkčního koeficientu až k hodnotám $< 10^{-2}$ pro podíly N₂ $> 15 \%$. S nárůstem podílu N₂ (až do 25 %) také dochází k posunu počátku oxidace k vyšším teplotám a ke snížení hmotnostního přírůstku při ohřevu vrstev ve vzduchu do 1300 °C, tj. ke zvýšení oxidační odolnosti vrstev Hf–B–Si–C–N. Pro intenzivní zkoumání oxidační odolnosti byly vybrány dostatečně tvrdé (20–22 GPa), elektricky vodivé ($\rho = 4–6 \Omega$ m) a netransparentní vrstvy Hf–B–Si–C–N připravené při 15% podílu N₂, které při ohřevu ve vzduchu do 1300 °C vykazovaly velmi nízký nárůst hmotnosti, a také dostatečně tvrdé (20 GPa), nevodivé a opticky transparentní ($k_{550} = 4–6 \times 10^{-3}$)

vrstvy připravené při 25% podílu N₂, u nichž nebyly při ohřevu ve vzduchu do 1300 °C detekovány žádné hmotnostní změny. Byl ukázán příznivý vliv zkrácení délky napěťových pulzů na 50 μs na vysokoteplotní chování těchto vrstev. Po ohřevu vrstev Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇ (25 % N₂, t_{on} = 50 μs) a Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ (15 % N₂, t_{on} = 50 μs) ve vzduchu do 1500 °C se na jejich povrchu vytvořila nanokompozitní oxidová vrstva o tloušťce přibližně 360 nm tvořená nanokrystalky HfO₂ v amorfni matrici na bázi SiO₂, která tvoří účinnou bariéru vůči průniku tepla a kyslíku do materiálu. Byl také ukázán výrazný rozdíl ve struktuře obou vrstev po jejich ohřevu do 1500 °C: vrstva Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇ zůstává amorfni, zatímco u vrstvy Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ došlo k částečné krystalizaci. Oba materiály však vykazují mimořádnou oxidační odolnost až do 1500 °C.

3. Byl prozkoumán vliv různých příměsí ve vrstvách na bázi Hf–B–Si–C–N na jejich vlastnosti a vysokoteplotní chování. Vrstvy Hf–B–Si–X–C–N (X = Y, Ho) byly připravovány pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním z terče (65–30) % B₄C + (15–50) % Si + 15 % Hf + 5 % X nebo 30 % B₄C + 50 % Si + 20 % Hf ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂. Bylo ukázáno, že nevodivé vrstvy Hf₆B₁₂Si₂₉Y₂C₂N₄₅ a Hf₅B₁₃Si₂₅Ho₃C₂N₄₈, připravené při 50% podílu Si v erozní zóně terče, vykazují výbornou kombinaci vlastností: vysokou tvrdost (23 GPa), vysokou optickou transparentní ($k_{550} = 2-3 \times 10^{-3}$) a vysokou oxidační odolnost. Při ohřevu těchto vrstev ve vzduchu do 1500 °C bylo pozorováno, že jejich oxidace začíná při teplotách ≥ 1000 °C (u vrstvy Hf₅B₁₃Si₂₅Ho₃C₂N₄₈ dokonce až při 1200 °C) a na jejich povrchu se vytváří ochranná oxidová vrstva, jejíž tloušťka je pouze 194 nm (X = Y) a 202 nm (X = Ho). Dále byly zkoumány vrstvy Hf–B–Si–X–C–N (X = Mo, Zr, Ta) připravené pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním z terče (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (10–20) % Hf + 5 % X nebo (65–45) % B₄C + (20–30) % Si + (15–25) % Hf ve směsi 85 % Ar + 15 % N₂. Všechny vrstvy vykazují poměrně vysokou tvrdost 20–24 GPa. U vrstev s přidáním Mo nebo Ta bylo dosaženo zvýšení elektrické vodivosti ($\rho = 1-5 \times 10^{-3}$ Ωm) oproti vrstvám Hf–B–Si–C–N a Hf–B–Si–Zr–C–N ($\rho = 4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1}$ Ωm). Vrstvy Hf₇B₂₅Si₂₀Zr₂C₃N₃₈, Hf₇B₂₃Si₂₁Ta₂C₄N₃₈ a Hf₈B₂₁Si₂₂C₄N₄₁, připravené při 25% podílu Si, vykazují vysokou oxidační odolnost do 1300 °C (s počátkem oxidace při teplotách v rozmezí 950–1000 °C a tloušťkou oxidu přibližně 200 nm), zatímco u vrstvy Hf₇B₂₃Si₂₁Mo₆C₃N₃₅ s nejvyšší elektrickou vodivostí byla naměřena mnohem nižší oxidační odolnost. Tato část dizertační práce přináší základní údaje o zcela nových vysokoteplotních materiálech s dostatečnou tvrdostí a vysokou optickou transparentní a o nových multikomponentních materiálech s dostatečnou tvrdostí, zvýšenou elektrickou vodivostí a vysokou oxidační odolností za poměrně vysokých teplot. Další výzkum těchto materiálů v laboratořích centra NTIS na Fakultě aplikovaných věd bude zaměřen na hlubší objasnění jejich fyzikálních vlastností, zejména teplotní stability a oxidační odolnosti.

7 Přehled literatury

Reference

- [1] W.G. FAHRENHOLTZ, G.E. HILMAS, I.G. TALMY, J.A. ZAYKOSKI. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, **90**, 1347–1364.
- [2] W.G. FAHRENHOLTZ, G.E. HILMAS. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments. *Scripta Materialia*. 2017, **129**, 94–99.
- [3] L. SILVESTRONI, H.-J. KLEEBE, W.G. FAHRENHOLTZ, J. WATTS. Super-strong materials for temperatures exceeding 2000 °C. *Scientific Reports*. 2017, **7**, 40730.
- [4] E.J. WUCHINA, E. OPILA, M.M. OPEKA, W.G. Fahrenholtz, I.G. TALMY. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *The Electrochemical Society Interface*. 2007, **16**, 30–36.
- [5] M.M. OPEKA, I.G. TALMY, J.A. ZAYKOSKI. Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*. 2004, **39**, 5887–5904.
- [6] T. FABIAN, F.B. PRINZ, G. BRASSEUR. Capacitive Sensor for Active Tip Clearance Control in a Palm-Sized Gas Turbine Generator. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2005, **54**, 1133–1143.
- [7] T.A. PARTHASARATHY, R.A. RAPP, M. OPEKA, R.J. KERANS. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Materialia*. 2007, **55**, 5999–6010.
- [8] T.A. PARTHASARATHY, R.A. RAPP, M.M. OPEKA, M.K. CINIBULK, N. JACOBSON. Modeling Oxidation Kinetics of SiC-Containing Refractory Diborides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, **95**, 338–349.
- [9] K. SHUGART, B. PATTERSON, D. LICHTMAN, S. LIU, E. OPILA. Mechanisms for Variability of ZrB₂-30 vol.% SiC Oxidation Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014, **97**, 2279–2285.
- [10] F. MONTEVERDE, A. BELLOSI. The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, **25**, 1025–1031.
- [11] M.M. OPEKA, I.G. TALMY, E.J. WUCHINA, J.A. ZAYKOSKI, S.J. CAUSEY. Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, **19**, 2405–2414.
- [12] C.M. CARNEY, P. MOGILVESKY, T.A. PARTHASARATHY. Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Silicon Carbide Produced by the Spark Plasma Sintering Method. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, **92**, 2046–2052.

- [13] C.M. CARNEY. Oxidation resistance of hafnium diboride–silicon carbide from 1400 to 2000°C. *Journal of Materials Science*. 2009, **44**, 5673–5681.
- [14] J. ČAPEK, S. HŘEBEN, P. ZEMAN, J. VLČEK, R. ČERSTVÝ, J. HOUŠKA. Effect of the gas mixture composition on high-temperature behavior of magnetron sputtered Si–B–C–N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008, **203**, 466–469.
- [15] J. KALAŠ, R. VERNHES, S. HŘEBEN, J. VLČEK, J.E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU. High-temperature stability of the mechanical and optical properties of Si–B–C–N films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 2009, **518**, 174–179.
- [16] P. ZEMAN, J. ČAPEK, R. ČERSTVÝ, J. VLČEK. Thermal stability of magnetron sputtered Si–B–C–N materials at temperatures up to 1700°C. *Thin Solid Films*. 2010, **519**, 306–311.
- [17] J. VLČEK, S. HŘEBEN, J. KALAŠ, J. ČAPEK, P. ZEMAN, R. ČERSTVÝ, V. PEŘINA, Y. SETSUHARA. Magnetron sputtered Si–B–C–N films with high oxidation resistance and thermal stability in air at temperatures above 1500°C. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2008, **26**, 1101–1108.
- [18] J. VLČEK, Š. POTOCKÝ, J. ČÍŽEK, J. HOUŠKA, M. KORMUNDA, P. ZEMAN, V. PEŘINA, J. ZEMEK, Y. SETSUHARA, S. KONUMA. Reactive magnetron sputtering of hard Si–B–C–N films with a high-temperature oxidation resistance. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2005, **23**, 1513–1522.
- [19] V.M. VISHNYAKOV, A.P. EHIASARIAN, V.V. VISHNYAKOV, P. HOVSEPIAN, J.S. COLLIGON. Amorphous boron containing silicon carbo-nitrides created by ion sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2011, **206**, 149–154.
- [20] J. HOUŠKA, J. VLČEK, Š. POTOCKÝ, V. PEŘINA. Influence of substrate bias voltage on structure and properties of hard Si–B–C–N films prepared by reactive magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*. 2007, **16**, 29–36.
- [21] J. ČÍŽEK, J. VLČEK, Š. POTOCKÝ, J. HOUŠKA, Z. SOUKUP, J. KALAŠ, P. JEDRZEJOWSKI, J.E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU. Mechanical and optical properties of quaternary Si–B–C–N films prepared by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2008, **516**, 7286–7293.
- [22] V. PETRMAN, J. HOUŠKA, S. KOS, P. CALTA, J. VLČEK. Effect of nitrogen content on electronic structure and properties of SiBCN materials. *Acta Materialia*. 2011, **59**, 2341–2349.
- [23] J.J. GENGLER, J. HU, J.G. JONES, A.A. VOEVODIN, P. STEIDL, J. VLČEK. Thermal conductivity of high-temperature Si–B–C–N thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2011, **206**, 2030–2033.

- [24] J. ČAPEK, *Vysokoteplotní stabilita vrstev Si-B-C-N vytvořených reaktivní magnetronovou depozicí*. Plzeň, 2009. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [25] D. HEGEMANN R. RIEDEL, C. OEHR. PACVD-Derived Thin Films in the System Si-B-C-N. *Chemical Vapor Deposition*. 1999, **5**, 61–65.
- [26] J. VLČEK, P. CALTA, P. STEIDL, P. ZEMAN, R. ČERSTVÝ, J. HOUŠKA, J. KOHOUT. Pulsed reactive magnetron sputtering of high-temperature Si-B-C-N films with high optical transparency. *Surface and Coatings Technology*. 2013, **226**, 34–39.
- [27] A. VIJAYAKUMAR, K.B. SUNDARAM, R.M. TODI. Amorphous-SiCBN-Based Metal-Semiconductor-Metal Photodetector for High-Temperature Applications. *IEEE Electron Device Letters*. 2007, **28**, 713–715.
- [28] P.A. RAMAKRISHNAN, Y. T. WANG, D. BALZAR, L. AN, C. HALUSCHKA, R. RIEDEL, A. M. HERMANN. Silicoboron-carbonitride ceramics: A class of high-temperature, dopable electronic materials. *Applied Physics Letters*. 2001, **78**, 3076–3078.
- [29] J. HE, M. ZHANG, J. JIANG, J. VLČEK, P. ZEMAN, P. STEIDL, E.I. MELETIS. Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si-B-C-N films. *Thin Solid Films*. 2013, **542**, 167–173.
- [30] J. KOHOUT, J. VLČEK, J. HOUŠKA, P. MAREŠ, R. ČERSTVÝ, P. ZEMAN, M. ZHANG, J. JIANG, E.I. MELETIS, Š. ZUZJAKOVÁ. Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2014, **257**, 301–307.
- [31] M. ZHANG, J. JIANG, P. MAREŠ, J. HOUŠKA, J. VLČEK, E.I. MELETIS. Effect of the Si content on the microstructure of hard, multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2015, **357**, 1343–1354.
- [32] Y. WANG, J. LIU. First-principles investigation on the corrosion resistance of rare earth disilicates in water vapor. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, **29**, 2163–2167.
- [33] A.Y. KU, CH. DOSCH, T. R. GROSSMAN, J.L. HERZOG, A.F. MARICOCCHI, D. POLLI, D.M. LIPKIN. Addressing Rare-Earth Element Criticality: An Example from the Aviation Industry. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2014, **66**, 2355–2359.
- [34] É. DARTHOUT, F. GITZHOFER. Thermal Cycling and High-Temperature Corrosion Tests of Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2017, **26**, 1823–1837.
- [35] Z. TIAN, L. ZHENG, J. WANG, P. WAN, J. LI, J. WANG. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE₂SiO₅ (RE = Tb, Dy, Ho,

- Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, **36**, 189–202.
- [36] N.A. NASIRI, N. PATRA, D. HORLAIT, D.D. JAYASEELAN, W.E. LEE, J. SMIALEK. Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2016, **99**, 589–596.
- [37] Z. TIAN, L. ZHENG, Z. LI, J. LI, J. WANG. Exploration of the low thermal conductivities of γ -Y₂Si₂O₇, β -Y₂Si₂O₇, β -Yb₂Si₂O₇, and β -Lu₂Si₂O₇ as novel environmental barrier coating candidates. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, **36**, 2813–2823.
- [38] J. GUNNARS, U. WIKLUND. Determination of growth-induced strain and thermo-elastic properties of coatings by curvature measurements. *Materials Science and Engineering: A*. 2002, **336**, 7–21.
- [39] P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009, **21**, 395502, www.pwscf.org.
- [40] K. LAASONEN, R. CAR, Ch. LEE, D. VANDERBILT. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*. 1991, **43**, 6796–6799.
- [41] J.P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996, **77**, 3865–3868.
- [42] CPMD 3.13.1 (CPMD Consortium), Copyright IBM Corp. 1990–2015, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997–2001, www.cpmc.org.
- [43] R. RESTA, Raffaele. Quantum-Mechanical Position Operator in Extended Systems. *Physical Review Letters*. 1998, **80**, 1800–1803.
- [44] Metallic materials – instrumented indentation test for hardness and materials parameters, ISO 14577–1, 2015.
- [45] S. VEPŘEK. The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1999, **17**, 2401–2420.
- [46] J. MUSIL, J. SKLENKA, R. CERSTVY. Transparent Zr–Al–O oxide coatings with enhanced resistance to cracking. *Surface and Coatings Technology*. 2012, **206**, 2105–2109.
- [47] International Centre for Diffraction Data, PDF-2 Database Sets 1–47, Pennsylvania, USA, 1997.
- [48] J. HOUSKA, S. KOS. SiBCN materials for high-temperature applications: Atomistic origin of electrical conductivity. *Journal of Applied Physics*. 2010, **108**, 083711.

- [49] P. ZEMAN, Š. ZUZJAKOVÁ, P. MAREŠ, R. ČERSTVÝ, M. ZHANG, J. JIANG, E.I. MELETIS, J. VLČEK. Superior high-temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Hf-B-Si-C-N film. *Ceramics International*. 2016, **42**, 4853–4859.
- [50] J. VLČEK, A. D. PAJDAROVÁ, J. MUSIL. Pulsed dc Magnetron Discharges and their Utilization in Plasma Surface Engineering. *Contributions to Plasma Physics*. 2004, **44**, 426–436.
- [51] J.W. BRADLEY, T. WELZEL. Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, **42**, 093001.
- [52] J. ŠÍCHA, O. NOVÁK, J. VLČEK, P. KUDLÁČEK. Ion Flux Characteristics in Pulsed Dual Magnetron Discharges Used for Deposition of Photoactive TiO₂ Films. *Plasma Processes and Polymers*. 2011, **8**, 191–199.
- [53] W. HERR, E. BROSZEIT. Effect of an annealing process on the tribological properties of sputtered hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1997, **97**, 669–674.
- [54] D.S. WUU, M.L. LEE, T.Y. LIN, R.H. HORNG. Characterization of hafnium diboride thin film resistors by r.f. magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics*. 1996, **45**, 163–166.
- [55] M. ZHANG, J. JIANG, P. ZEMAN, Š. ZUZJAKOVÁ, J. VLČEK, E.I. MELETIS. Study of the high-temperature oxidation resistance mechanism of magnetron sputtered Hf₇B₂₃Si₁₇C₄N₄₅ film. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2018, **36**, 021505.

Seznam prací dizertanta

Články v impaktovaných časopisech

[I] J. Houska, P. Mares, **V. Šimová**, S. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Vlček. *Dependence of characteristics of MSiBCN ($M = Ti, Zr, Hf$) on the choice of metal element: Experimental and ab-initio study*. Thin Solid Films. 2016, **616**, 359–365.

[II] **V. Šimová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, J. Houška, Y. Shen, J. Jiang, E.I. Meletis, V. Peřina. *Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency, and with ultrahigh oxidation resistance*. Thin Solid Films. 2018, **653**, 333–340.

[III] Y. Shen, J. Jiang, P. Zeman, **V. Šimová**, J. Vlček, E.I. Meletis. *Microstructure evolution in amorphous Hf–B–Si–C–N high-temperature resistant coatings after annealing to 1500 °C in air*, předloženo k publikaci v Scientific Reports.

[IV] P. Zeman, Š. Zuzjaková, **V. Šimová**, Y. Shen, J. Jiang, E.I. Meletis, J. Vlček. *High-temperature stability and oxidation resistance of magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N film*, připraveno k publikaci v Acta Materialia.

Příspěvky na konferencích

[V] **V. Šimová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, Z. Soukup, *Pulsed reactive magnetron sputtering of Hf–B–Si–C–N films with high oxidation resistance in air above 1500 °C*, 4th Magnetron, Ion processing & Arc Technologies European Conference, 9. – 11. 12. 2015, Paris, France (prezentace ve formě posteru).

[VI] **V. Šimová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, Z. Soukup, M. Procházka, *Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with high oxidation resistance in air above 1500 °C*, The 4th International Workshop & The 3rd International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies, 7. – 11. 6. 2016, Pilsen, Czech Republic (autorka ústní prezentace).

[VII] **V. Šimová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, Z. Soukup, *Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with ultrahigh thermal stability in air*, 27th Symposium on Plasma Physics and Technology, 20. – 23. 6. 2016, Prague, Czech Republic (prezentace ve formě posteru).

[VIII] **V. Šimová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, Z. Soukup, *Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with high oxidation resistance in air above 1500 °C*, 15th International Conference on Plasma Surface Engineering, 12. – 16. 9. 2016, Garmisch-Partenkirchen, Germany (prezentace ve formě posteru).

[IX] **V. Šimová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, *Magnetron sputtered high-temperature Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency*,

15th International Conference on Reactive Sputter Deposition, 1.–2. 12. 2016, Ghent, Belgium (ústní prezentace).

[X] M. Procházka, **V. Šímová**, J. Vlček, R. Čerstvý, S. Haviar, J. Rezek, K. Rusňák, *Magnetron-sputtered thick multilayer Zr(Hf)–B–(Si–)C coatings for erosion protection of steam-turbine blades*, 15th International Conference on Reactive Sputter Deposition, 1.–2. 12. 2016, Ghent, Belgium (spoluautorka posteru).

[XI] **V. Šímová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, *Magnetron sputtered high-temperature Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency*, 44th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 24.–28. 4. 2017, San Diego, USA (ústní prezentace).

[XII] M. Procházka, **V. Šímová**, J. Vlček, R. Čerstvý, S. Haviar, J. Rezek, K. Rusňák, *Magnetron-sputtered thick multilayer Zr(Hf)–B–(Si–)C coatings for erosion protection of steam-turbine blades*, European Materials Research Society Spring Meeting 2017, 22.–26. 5. 2017, Strasbourg, France (spoluautorka posteru).

[XIII] **V. Šímová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, *High-temperature Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency prepared by pulsed magnetron sputtering*, 15th European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 18.–22. 9. 2017, Thessaloniki, Greece (ústní prezentace).

[XIV] **V. Šímová**, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, *Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency, and with ultrahigh oxidation resistance*, 16th International Conference on Reactive Sputter Deposition, 4.–6. 12. 2017, Pilsen, Czech Republic (prezentace ve formě posteru).

[XV] **V. Šímová**, J. Vlček, M. Kotrlová, R. Čerstvý, J. Houška, *Magnetron sputtered high-temperature Hf–B–Si–X–C–N ($X = Y, Ho, Mo, Zr, Ta$) films with controlled properties*, European Materials Research Society Spring Meeting 2018, 18.–22. 6. 2018, Strasbourg, France (ústní prezentace).

[XVI] M. Kotrlová, **V. Šímová**, J. Vlček, R. Čerstvý, J. Houška, *Magnetron sputtered high-temperature Hf–B–Si–X–C–N ($X = Y, Ho, Mo, Zr, Ta$) films with controlled optical transparency and electrical conductivity*, 16th International Conference on Plasma Surface Engineering, 17.–21. 9. 2018, Garmisch-Partenkirchen, Germany (spoluautorka posteru).

Seznam použitých symbolů a zkratek

Seznam použitých symbolů

\sim	přibližně	
η	elastické zotavení	(%)
E^*	efektivní Youngův modul pružnosti	(GPa)
f	opakovací frekvence pulzů	(kHz)
H	tvrdost	(GPa)
I_d	výbojový proud	(A)
k	rychlost otěru	(m ³ /Nm)
k_{550}	extinkční koeficient pro vlnovou délku 550 nm	(-)
μ	koeficient tření	(-)
n_{550}	index lomu pro vlnovou délku 550 nm	(-)
ρ	elektrická rezistivita	(Ω m)
σ	vnitřní pnutí	(GPa)
T	celková perioda napěťového pulzu	(μ s)
t_{kr}	kritická doba pro průraz nevodivých vrstev	(μ s)
t_{on}	doba trvání napěťového pulzu	(μ s)
t_{off}	doba vypnutí napěťového pulzu	(μ s)
U_d	výbojové napětí	(V)
U_f	plovoucí potenciál	(V)
U_o	napětí při kladném překmitu	(V)

Seznam použitých zkratk

at. %	atomová procenta	
a.u.	libovolné jednotky	„Arbitrary Units”
CVD	chemická depozice z plynné fáze	„Chemical Vapor Deposition”
DFT	teorie funkcionálu hustoty	„Density Functional Theory”
EBC	environmentální bariérový povlak	„Environmental Barrier Coating”
ERD	detekce odražených atomů	„Elastic Recoil Detection”
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením	„High Resolution Transmission Electron Microscopy”
JCPDS	databáze standardů XRD	„Joint Committee on Powder Diffraction Standards”
LOM	světelná mikroskopie	„Light Optical Microscopy”
obj. %	objemová procenta	
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze	„Physical Vapor Deposition”
RBS	analýza pružně rozptýlených nabitých částic	„Rutherford Backscattering Spectroscopy”
RE	vzácná zemina	„Rare Earth”
SAED	elektronová difrakce z vybrané oblasti	„Selected Area Electron Diffraction”
TBC	tepelný bariérový povlak	„Thermal Barrier Coating”
TGA	termogravimetrická analýza	„Thermogravimetric Analysis”
UHTC	vysokoteplotní keramika	„Ultra-High Temperature Ceramics”
XRD	rentgenová difrakce	„X-Ray Diffraction”

Anotace

Překládaná dizertační práce se zabývá problematikou nových multifunkčních tenkovrstvých materiálů připravených pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním. Hlavním cílem bylo připravit materiály s vysokou teplotní stabilitou, dostatečně vysokou tvrdostí a elektrickou vodivostí či optickou transparentností, které by bylo možné použít jako účinné vysokoteplotní ochranné povlaky elektronických a optických prvků, případně také jako aktivní senzory, v agresivním prostředí za vysokých teplot. Práce je rozdělena do sedmi kapitol.

První a druhá kapitola se věnují úvodu, přehledu literatury a zhodnocení současného stavu problematiky vysokoteplotních materiálů a jejich aplikací. Ve třetí kapitole jsou stanoveny tři dílčí cíle dizertační práce. Čtvrtá kapitola popisuje metodologii přípravy vrstev, analýz a provedených teoretických výpočtů. Pátá kapitola obsahuje dosažené výsledky a je rozdělena do čtyř částí, které se postupně věnují cílům práce uvedeným ve třetí kapitole.

V první studii je provedeno zkoumání závislosti vlastností materiálů M–Si–B–C–N (M = Ti, Zr, Hf) na volbě kovového prvku M, a to pomocí kombinace experimentů a ab-initio výpočtů. Jsou zde vysvětleny zjištěné rozdíly ve struktuře a vlastnostech (zejména elektrických a optických) a oxidační odolnosti vrstev M–Si–B–C–N. Bylo zjištěno, že s přechodem Ti → Zr → Hf narůstá tendence k segregaci nanokrystalů v materiálu, a dále v případě materiálů s vysokým obsahem N dochází k rozšíření zakázaného pásu (tj. k nárůstu elektrické rezistivity a optické transparentnosti) a ke zvýšení oxidační odolnosti vrstev M–Si–B–C–N. U materiálů s nízkým obsahem N naopak oxidační odolnost vrstev M–Si–B–C–N klesá.

Druhá část se zabývá vlivem podílu N₂ ve výbojové směsi a délky napěťových pulzů na složení, strukturu, vlastnosti a oxidační odolnost za vysokých teplot vrstev Hf–B–Si–C–N. Je zde ukázáno, že složením výbojové směsi lze řídit elektrické a optické vlastnosti připravených vrstev a jejich oxidační odolnost. Při optimalizované délce napěťových pulzů (50 μs) byly připraveny dvě amorfní a dostatečně tvrdé (20–22 GPa) vrstvy: elektricky vodivá ($\rho = 4 \text{ } \Omega\text{m}$) netransparentní vrstva Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ a opticky transparentní ($k_{550} = 6 \times 10^{-3}$) nevodivá vrstva Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇, které vykazují velmi vysokou oxidační odolnost až do 1500 °C, a to díky vytvoření nanokompozitní povrchové oxidové vrstvy (o tloušťce 360 nm). Ta je tvořena nanokrystaly HfO₂ v amorfní matici na bázi SiO₂ a tvoří účinnou bariéru vůči průniku tepla a kyslíku do materiálu.

Třetí a čtvrtá část páté kapitoly se věnuje poslednímu dílčímu cíli dizertační práce, a to vyšetřování vlivu příměsí ve vrstvách Hf–B–Si–C–N na jejich vysokoteplotní stabilitu a elektrické a optické vlastnosti. Nejprve jsou uvedeny výsledky získané pro vrstvy Hf–B–Si–X–C–N (X = Y, Ho). Při 50% podílu Si byly připraveny amorfní nevodivé vrstvy Hf–B–Si–X–C–N s velmi dobrou kombinací vlastností: s vysokou tvrdostí (23 GPa), vysokou optickou transparentností (k_{550} v řádu 10⁻³) a vysokou oxidační odolností. Přidání příměsí X = Y nebo Ho vede ke snížení tloušťky oxidové vrstvy po ohřevu ve vzduchu do 1500 °C na 194 nm u vrstvy Hf₆B₁₂Si₂₉Y₂C₂N₄₅ a 202 nm u vrstvy Hf₅B₁₃Si₂₅Ho₃C₂N₄₈ oproti vrstvě Hf–B–Si–C–N (243 nm). Navíc bylo pozorováno, že oxidace vrstvy Hf₅B₁₃Si₂₅Ho₃C₂N₄₈ začíná až při teplotách nad 1200 °C.

V poslední části jsou vyšetřovány vlastnosti vrstev Hf–B–Si–X–C–N (X = Mo, Zr, Ta).

Všechny vrstvy vykazují relativně vysokou tvrdost (20–24 GPa). Přidáním Mo nebo Ta do vrstev lze dosáhnout zvýšení jejich elektrické vodivosti. Avšak vrstva $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{21}\text{Mo}_6\text{C}_3\text{N}_{35}$ vykazuje mnohem nižší oxidační odolnost do 1300 °C v porovnání s vrstvami $\text{Hf}_7\text{B}_{25}\text{Si}_{20}\text{Zr}_2\text{C}_3\text{N}_{38}$, $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{21}\text{Ta}_2\text{C}_4\text{N}_{38}$ a $\text{Hf}_8\text{B}_{21}\text{Si}_{22}\text{C}_4\text{N}_{41}$.

Šestá kapitola obsahuje stručný souhrn dosažených výsledků s ohledem na stanovené cíle dizertační práce. V sedmé kapitole je pak uveden seznam citované literatury a přehled prací dizertanta.

Annotation

This thesis deals with new multifunctional thin-film materials prepared by pulsed reactive magnetron sputtering. The main aim was to prepare materials with a high-temperature stability, sufficiently high hardness, and electrical conductivity or optical transparency, which could be used as high-temperature protective coatings of electronic and optical elements, and for harsh-environment sensors. The thesis is divided into seven chapters.

The first and second chapters are devoted to introduction and literature overview of high-temperature materials and their applications. In the third chapter, three particular aims of the thesis are defined. The fourth chapter systematically describes the methodology of preparation of the films, analyses and calculations. The fifth chapter is devoted to the achieved results and deals with the goals of the thesis. It is divided into four parts.

In the first part, the dependence of characteristics of M–Si–B–C–N films (M = Ti, Zr, Hf) on the choice of metal element M is investigated using experimental and ab-initio methods. The differences in the structure, properties (electrical and optical) and oxidation resistance of the films are described and explained. It was found that the transition Ti → Zr → Hf leads to increasing driving force towards segregation, and for N-rich composition to opening of a wider band gap (i.e. increasing electrical resistivity and optical transparency), and increasing oxidation resistance of M–Si–B–C–N films. On the contrary, for N-poor compositions, the oxidation resistance is decreasing.

The second part is devoted to investigation of the effect of N₂ fraction in the gas mixture and of the voltage pulse length on the composition, structure, properties and the oxidation resistance of Hf–B–Si–C–N films. It is shown that the gas mixture composition strongly affects the electrical and optical properties of the films and their oxidation resistance. Two amorphous and sufficiently hard (20–22 GPa) films were prepared at the optimized voltage pulse length of 50 μs: electrically conductive ($\rho = 4 \text{ } \Omega\text{m}$) and optically non-transparent Hf₇B₂₃Si₂₂C₆N₄₀ film, and electrically insulating and highly optically transparent ($k_{550} = 6 \times 10^{-3}$) Hf₆B₂₁Si₁₉C₄N₄₇ film. Both these films exhibit very high oxidation resistance in air even up to 1500°C due to formation of a nanocomposite surface oxide layer (thickness of 360 nm) consisting of HfO₂ nanocrystallites in a SiO₂-based amorphous matrix which prevents the materials from heat and oxygen diffusion.

The third and fourth parts are focused on investigation of various additives on high-temperature stability, and electrical and optical properties of Hf–B–Si–C–N films. Firstly, the properties of Hf–B–Si–X–C–N (X = Y, Ho) are presented. Amorphous and insulating Hf–B–Si–X–C–N films prepared at 50% Si fraction in the target erosion area exhibit relatively high hardness (23 GPa), high optical transparency (k_{550} on the order of 10^{-3}) and high oxidation resistance in air. Addition of Y or Ho results in a decrease in the oxide layer thickness formed after annealing in air up to 1500°C: to only 194 nm for the Hf₆B₁₂Si₂₉Y₂C₂N₄₅ film and to 202 nm for the Hf₅B₁₃Si₂₅Ho₃C₂N₄₈ film in comparison with the Hf–B–Si–C–N film (243 nm). In addition, the oxidation of the Hf₅B₁₃Si₂₅Ho₃C₂N₄₈ starts at temperatures above 1200°C.

The last part is focused on Hf–B–Si–X–C–N (X = Mo, Zr, Ta) films which exhibit rela-

tively high hardness (20–24 GPa). Addition of Mo or Ta into Hf–B–Si–C–N films results in increasing electrical conductivity of the films. However, the $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{21}\text{Mo}_6\text{C}_3\text{N}_{35}$ film exhibits much lower oxidation resistance in air up to 1300°C in comparison with the $\text{Hf}_7\text{B}_{25}\text{Si}_{20}\text{Zr}_2\text{C}_3\text{N}_{38}$, $\text{Hf}_7\text{B}_{23}\text{Si}_{21}\text{Ta}_2\text{C}_4\text{N}_{38}$ and $\text{Hf}_8\text{B}_{21}\text{Si}_{22}\text{C}_4\text{N}_{41}$ films.

The conclusions of the thesis are presented in the sixth chapter. Finally, the last chapter is devoted to references.