

MASARYKOVA UNIVERZITA  
Přírodovědecká fakulta

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Depozice mikro- a nanokrystalických diamantových  
vrstev metodou PECVD**

Brno 2007

Bc. Monika Karásková

## Abstrakt

Tato práce se zabývá depozicí krystalických diamantových vrstev na křemíkové substráty v mikrovlnném plazmovém reaktoru zvonovitého tvaru typu ASTeX ve směsi metanu s vodíkem. Cílem práce bylo připravit tvrdé, především nanokrystalické, diamantové vrstvy a studovat vliv koncentrace metanu a vliv předehřátí substrátu na vlastnosti vrstev. Vrstvy byly deponovány při tlaku 7,5 kPa, teplotě substrátu 800 až 950 °C a mikrovlnném výkonu 900 až 950 W. Koncentrace metanu v plynné směsi se pohybovala v rozmezí 2 % až 9,4 %. Pro nukleaci diamantové vrstvy na křemíkovém substrátu byla použita metoda využívající aktivaci substrátu pomocí energetických iontů urychlených stejnosměrným předpětím (metoda BEN). Na držák substrátu bylo proto přivedeno vysokofrekvenční napětí a díky vlastnostem kapacitně vázaného vysokofrekvenčního výboje se zde zároveň vytvořilo stejnosměrné samopředpětí. Vrstvy byly charakterizovány hloubkově rozlišenou vtiskovou technikou, rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM), mikroskopem atomárních sil (AFM), spektroskopickou elipsometrií a reflektometrií. Vrstvy s výbornými mechanickými vlastnostmi (tvrdost 70 GPa, elastický modul 375 GPa), které jsou tvořeny nanokrystalickým diamantem, vznikaly bez předehřátí substrátu při koncentraci metanu 9,4 %. Tyto vrstvy mají index lomu a koeficient absorpce velice podobný diamantu a velmi malou drsnost (8–9 nm). Nukleační mechanismus studovaný na vzorcích s různou dobou nukleace a depozice pomocí SEM velmi dobře odpovídal závěrům popsáným v literatuře.

## Abstract

The present diploma thesis deals with the deposition of crystalline diamond films on silicon substrates in microwave bell jar plasma reactor of ASTeX type in methane/hydrogen gas feed. The goal of the thesis was a preparation of hard nanocrystalline diamond films and studying an influence of a methane concentration and a substrate preheating on film properties. The deposition conditions were the pressure of 7.5 kPa, substrate temperature from 800 to 950 °C and microwave power 900–950 W. The methane concentration in gas feed was varied in the range 2–9.4 %. An activation of the silicon substrate for growth of diamond films was performed by ions accelerated in dc electric field using the, so called, bias enhanced nucleation (BEN) method. Radio frequency (rf) voltage was applied to a substrate holder causing a dc self-biasing of the substrate due to the properties of rf capacitely coupled glow discharge. The films were characterized by depth sensing indentation technique, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscope (AFM), spectroscopic ellipsometry and reflectometry. The films with very good mechanical properties (hardness of 70 GPa and elastic modulus of 375 GPa) consisting of nanocrystalline diamond were prepared without substrate preheating under the methane concentration of 9.4 %. These films have refractive index and extinction coefficient similar to diamond and exhibit relatively low roughness (8–9 nm). Nucleation mechanism studied on samples with different nucleation and deposition times with the help of SEM corresponded to conclusions described in the literature.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury.

Bc. Monika Karásková

Ráda bych poděkovala Mgr. Lence Zajíčkové, Ph.D. za její odborné a vstřícné vedení mé diplomové práce, Mgr. Ondřeji Jaškovi, Ph.D. za asistenci při depozicích, RNDr. Vilmě Buršíkové, Ph.D. za pomoc s analýzou vzorků a její cenné rady a připomínky, Mgr. Danielu Frantovi, Ph.D., Mgr. Petru Klapetkovi Ph.D. a Mgr. Miroslavu Valtrovi za pomoc s analýzou vzorků, jakož i celému kolektivu Ústavu fyzikální elektroniky za příjemnou atmosféru, kterou na tomto ústavu vytvářejí.

Dále bych chtěla poděkovat mým rodičům za jejich podporu během celého studia, bez které by tato práce nemohla vzniknout.



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Způsoby depozice tenkých vrstev</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Depozice diamantových vrstev</b>	<b>10</b>
3.1	Depozice diamantových vrstev různými metodami . . . . .	10
3.1.1	Nukleační mechanismus . . . . .	12
3.1.2	Orientovaný růst . . . . .	15
3.2	Depozice diamantových vrstev metodou PECVD . . . . .	16
3.3	Depozice nanokrystalických diamantových vrstev . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Způsoby analýzy vrstev</b>	<b>21</b>
4.1	Studium mechanických vlastností pomocí indentace . . . . .	21
4.2	Rastrovací elektronový mikroskop . . . . .	26
4.3	Mikroskop atomárních sil . . . . .	29
4.4	Studium optických vlastností . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Experiment</b>	<b>36</b>
5.1	Depoziční aparatura . . . . .	36
5.2	Depozice vrstev . . . . .	39
5.3	Diagnostika plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Výsledky</b>	<b>46</b>
6.1	Vlastnosti vrstev v závislosti na koncentraci metanu . . . . .	46
6.2	Vlastnosti vrstev v závislosti na přehřátí substrátu . . . . .	56
6.3	Studium jednotlivých fází depozice NCD vrstev . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Návrh úpravy depoziční aparatury</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>Závěr</b>	<b>76</b>

# Kapitola 1

## Úvod

Mým úkolem v této práci byla depozice mikro- a nanokrystalických diamantových vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD). Zaměřila jsem se na studium depozičních podmínek a studium vlastního procesu depozice vrstev nanokrystalického diamantu (NCD), které jsem deponovala v mikrovlnném plazmovém reaktoru zvonovitého tvaru typu ASTeX. Součástí práce byla diagnostika plazmatu během depozice a analýza vrstev pomocí několika metod, ze kterých lze usuzovat na mechanické a optické vlastnosti a na strukturu vrstev jako je její tloušťka, drsnost, apod.

Čistý diamant se skládá pouze z uhlíkových atomů, které jsou spojeny vazbami  $sp^3$ . Každý uhlíkový atom má čtyři nejbližší sousedy v tetrahedrálním uspořádání a tvoří diamantovou mřížku. Elementární buňka obsahuje osm atomů a vzdálenost mezi nejbližšími z nich je  $1,54 \text{ \AA}$ . Hustota atomů je nejvyšší ze všech pozemských materiálů a má hodnotu  $1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  [1]. Hustota čistého diamantu je  $3,515 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Diamant je jednou z velice vyhledávaných látek v široké oblasti průmyslu díky svým vyjímečným materiálovým vlastnostem, mezi které patří extrémní tvrdost, nejnižší stlačitelnost, nejvyšší modul pružnosti, vysoká tepelná vodivost, vysoký elektrický odpor, nízký koeficient tření, nízká výstupní práce elektronů a mnoho dalších. Pro porovnání s mými výsledky ještě uvádím některé optické vlastnosti diamantu. Index lomu je přibližně 2,4, a proto má také malý úhel totálního odrazu a velký koeficient odrazivosti.

V mnoha případech jsou vlastnosti diamantu nepřekonatelné, proto je využíván pro celou řadu aplikací [1]:

- složky a povlaky obráběcích nástrojů
- pouzdra na elektronické chladiče
- optická okénka a povlaky
- laserové chladiče

- aktivní elektronické prvky, atd.

V první části své práce se zabývám popisem různých způsobů depozice diamantových vrstev a popisem vlastního depozičního procesu, tedy jeho nukleační fázi a růstem vrstvy. V další části práce je stručný popis jednotlivých metod použitých k analýze vrstev a popis depoziční aparatury. V diskuzi výsledků bych chtěla ukázat, jaký vliv mají na vlastnosti vrstev jak depoziční podmínky, tak i samotný průběh depozice. Na závěr uvádím návrh na úpravu depoziční aparatury, která je nezbytná pro zlepšení kvality vrstev.

# Kapitola 2

## Způsoby depozice tenkých vrstev

Existuje velké množství způsobů depozice tenkých vrstev, které lze rozdělit do tří základních skupin. U většiny těchto způsobů depozice se všeobecně používají anglické názvy, proto je ani já nebudu překládat do češtiny:

1. **technologie využívající k depozici pouze fyzikální procesy** – obecně se jedná o procesy, při kterých dochází k vypařování výchozího materiálu. Tyto procesy lze rozdělit na napařování a naprašování:

**Napařování** se dále dělí podle způsobu zahřívání materiálu, který se odpařuje na:

- proces vakuového (termálního) napařování, do kterého lze zařadit:
  - rf heating
  - laser evaporation
  - flash evaporation
  - resistive heating
  - arc evaporation
  - exploding-wire technique
- proces epitaxe z molekulárních svazků (obecně užívaná zkratka této metody je z anglického molecular beam epitaxy – MBE)

**Naprašování** je metoda, kdy dochází k rozprašování pevného terče a lze ji dále rozdělit na:

- reaktivní naprašování
- magnetronové naprašování

2. **technologie využívající k depozici pouze chemické procesy** – obecně se jedná o chemické procesy probíhající buď v plynné nebo kapalně fázi:

**Chemické procesy z plynné fáze** jsou realizovány dvěma základními metodami:

- chemická depozice z plynné fáze (obecně užívaná zkratka je CVD z anglického chemical vapor deposition), do které lze zařadit následující specifické metody:
  - MOCVD – (Metal Organic CVD) je CVD z organokovových výchozích látek
  - APCVD – (Atmospheric Pressure CVD) je CVD za atmosférického tlaku
  - LPCVD – (Low Pressure CVD) je CVD za sníženého tlaku
  - ALCVD – (Atomic Layer CVD) je epitaxe atomových vrstev
- proces termálního formování, který lze dále dělit na:
  - termální oxidace
  - termální nitridace

**Chemické procesy z kapalně fáze** lze rozdělit na tyto základní procesy:

- elektrické procesy, mezi které patří:
  - elektrické pokovování
  - elektrolytická anodizace
- mechanické technologie, kam lze zařadit:
  - spray pyrolysis
- proces epitaxe z kapalně fáze

3. **technologie kombinující chemické a fyzikální procesy** – obecně lze tuto kategorii rozdělit na dvě základní skupiny:

- modifikované chemické procesy z plynně fáze – jejich základním procesem je chemická depozice z plynně fáze, kterou doplňuje nějaký fyzikální proces. Podle použitého fyzikálního procesu lze tyto metody rozdělit na:
  - photo-enhanced CVD
  - laser-induced CVD
  - electron enhanced CVD
  - plasma enhanced CVD (PECVD)
- depozice pomocí iontových svazků, mezi které patří následující specifické metody:
  - přímá depozice z iontových svazků

- rozprašování terče iontovým svazkem
- implantace iontů

Chemická depozice z plynné fáze je tepelně řízený syntetický proces, během kterého nejprve dochází k transportu výchozích látek do depozičního prostoru, poté k jejich difuzi na povrch substrátu a následné absorpci. Na substrátu proběhnou fyzikálně chemické procesy (záleží na dané metodě CVD), vznikne vrstva a vedlejší produkty, které jsou desorbovány z povrchu a pomocí difuze se dostanou do toku plynu, kterým jsou transportovány z depozičního prostoru. Tento způsob depozice je vhodný pro přípravu tenkých vrstev, prášků, vláken atd., a je hojně používán v mnoha odvětvích průmyslu.

Existuje poměrně velké množství modifikací této metody používaných k přípravě tenkých vrstev, některé z nich byly již uvedeny v předchozím textu.

Jednou z hojně využívaných modifikací je plazmatem zvyšující chemická depozice z plynné fáze (PECVD), kterou jsem využila k depozici vrstev v rámci experimentální části mé práce. Tato metoda je kombinací fyzikálních a chemických procesů, byla vyvinuta v 60. letech 20. století pro výrobu polovodičů, především pro depozici nitridu křemíku. Největšími výhodami metody PECVD je, že koeficient ulpění vysoce reaktivních částic je poměrně vysoký a že teplota substrátu a plynu při depozici je poměrně nízká. Tento proces je nerovnovážený, ve výboji jsou elektrony s vysokou energií, tedy s vysokou teplotou (desetitisíce Kelvinů), které iniciují reakce a tudíž se nemusí zahřívat plyn ani substrát, jako tomu je u některých jiných metod. Plyn i substrát mají o několik řádů nižší teplotu než elektrony, což umožní depozici na substráty s nízkou teplotou tání, které nebylo možné použít u ostatních metod. Je také potlačen vliv rozdílné tepelné roztažnosti substrátu a na ní nadeponované vrstvy.

Tato metoda má však i svá omezení. Je obtížné získat vrstvu o vysoké čistotě, často v ní bývají zachyceny vedlejší produkty. Pro některé polovodičové materiály se používají citlivější substráty, které mohou být poškozeny bombardováním iontů z plazmatu.

# Kapitola 3

## Depozice diamantových vrstev

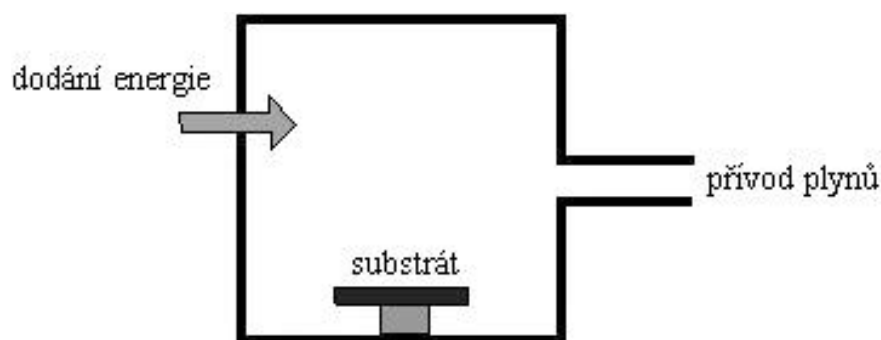
### 3.1 Depozice diamantových vrstev různými metodami

Pro své mimořádné vlastnosti se diamant stal velice vyhledávaným materiálem. V přírodě se však vyskytuje pouze v omezeném množství, proto byla již ve 20. století snaha o jeho umělou výrobu. Bylo vyvinuto několik metod vytváření umělého diamantu z látek obsahujících uhlík. Tyto technologie byly dále zkoumány a vylepšovány, čímž se dosahovalo stále příznivějších výsledků.

Za běžných podmínek je diamant metastabilní forma uhlíku a má větší hustotu, než jiné formy čistého uhlíku. Tyto dva fakty vedly k vytvoření metody výroby diamantu konverzí lehčích forem uhlíku za vysokého tlaku a teploty, jedná se tzv. metodu HPHT, což je zkratka z anglického high-pressure, high-temperature. Tato metoda se stala velice úspěšnou, ale výsledným produktem byl diamantový prach nebo zrna o velikosti maximálně (0,1 – 1) mm. Proto se začaly vytvářet jiné metody výroby umělého diamantu, jejichž výsledkem by byly celistvé vrstvy a struktury větších rozměrů.

Vhodnou metodou přímé depozice diamantových vrstev na mnoho různých druhů substrátů o ploše až několika stovek  $\text{cm}^2$  se ukázala být syntéza diamantu z výchozích látek obsahujících uhlík za nízkého tlaku [2]. Pro dosažení ideálních podmínek k syntéze diamantu za nízkého tlaku bylo vyvinuto několik metod. Všechny tyto metody jsou založeny na stejném principu (Obr. 3.1). Základem je prostor se substrátem, který lze čerpat na požadovaný tlak. Jako výchozí produkt se používá látka obsahující uhlík a obvykle bývá v plynné fázi. Uhlíkové atomy získáme disociací plynu na jednotlivé komponenty, ale aby k disociaci došlo, je nutné do systému dodat energii, obvykle ve formě tepelné nebo elektrické energie. Uhlíkové atomy dopadají na substrát, kde se stabilizují v místě s minimální energií (nukleační centra) a váží na sebe další uhlíkové atomy.

Bylo vyvinuto několik různých způsobů, jak do depozičního prostoru dodávat ener-



Obrázek 3.1: Schéma depozičního systému pro syntézu diamantu za metastabilních podmínek

gi potřebnou ke štěpení výchozího plynu. Mezi jednu z nejpoužívanějších patří metoda žhaveného vlákna (obecně se pro tuto metodu používá zkratka HF z anglického hot-filament). V reaktoru je několik milimetrů nad substrátem umístěno buď vlákno, nebo síťka obvykle z wolframu, která je při deposici rozžhavena na takovou teplotu, aby se plyn procházející skrz mřížku k substrátu rozštěpil na požadované fragmenty. Další způsob využívá elektrickou energii, která je do systému dodávána ve formě mikrovlnného, vysokofrekvenčního nebo střídavého signálu.

Mezi nejúspěšnější patří metoda využívající mikrovlnné plazmové deposice z plynné fáze, mezi další metody používané k deposici diamantových vrstev patří plazmová tryska za atmosférického i sníženého tlaku a další.

V tabulce (tab. 3.1) [3] jsou uvedeny nejdůležitější techniky a k nim příslušné parametry (tlak, teplota plynu, výkon) a depoziční charakteristiky (velikost pokrytí, typická rychlost růstu vrstvy). Velikost pokrytí určuje plochu substrátu, která je po deposici pokrytá diamantovou vrstvou, typická rychlost růstu vrstvy udává jakou průměrnou tloušťku bude mít vrstva za jednotku času.

Realizace metod uvedených v tab. 3.1 se může konstrukčně velice lišit, přesto můžeme najít parametry, jejichž hodnoty jsou stejné pro všechny tyto metody nezávisle na jejich konstrukci [4]. Je to například teplota substrátu (v dalším textu označeno  $T$ ), kde se hodnota pohybuje v intervalu  $(700 - 1000)^\circ\text{C}$ , nebo pracovní tlak v depozičním prostoru (v dalším textu označeno  $p$ ), jehož hodnoty jsou buď v intervalu  $(10 - 100)$  mbar nebo deposice probíhají za atmosférického tlaku.

Jak je patrné z předchozího textu, metody deposice se liší druhem energie použitým k rozštěpení výchozího plynu a různým způsobem dodání této energie do systému, čímž je ovlivněna depoziční rychlost a také kvalita vrstev. Na vlastnosti výsledné vrstvy, jako je homogenita nebo velikost pokrytí má veliký vliv i samotné konstrukční řešení depozičního systému.

Přestože se metody deposice diamantových vrstev velice liší, ukázalo se, že depoziční mechanismus funguje na stejném principu, který probíhá při jakémkoli způsobu deposice



Depoziční metoda	$p$ [mbar]	$T_p$ [°C]	$P$ [kW]	$A$ [cm <sup>2</sup> ]	$R$ [μm/h]
vf plazma	0,1-40	1000-1500	0.5-3	300	0.1
žhavené vlákno	20-80	2000-2400	0.1-1	1-5	1-10
mv plazma	20-100	2000-2500	1-5	30	1-5
plazmová tryska	1-30	≥ 4000	25	2	25
plazmová tryska	10 <sup>3</sup>	≥ 4000	1000	90	500–1000

Tabulka 3.1: Nejčastěji používané CVD techniky a jim příslušné typické parametry [3]:  $p$  – tlak,  $T_p$  – teplota plynu,  $P$  – výkon,  $A$  – velikost pokrytí,  $R$  – typická rychlost růstu vrstvy. Hodnota teploty substrátu  $T = (700 - 1000)^\circ\text{C}$  je shodná pro všechny uvedené depoziční metody

diamantových vrstev. Depoziční proces lze rozdělit na dvě fáze: nukleační fázi a fázi růstu vrstvy.

### 3.1.1 Nukleační mechanismus

Nukleační procesy na povrchu substrátu mohou být popsány pomocí dvou charakteristik: nukleační hustota povrchu  $N_d$  (cm<sup>-2</sup>) a nukleační rychlost  $N_r$  (cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>). Nukleační hustota je počet nukleačních center na jednotce plochy a závisí na počtu volných aktivovaných nukleačních místech na povrchu substrátu. Z toho vidíme, že nukleace se zastaví, jakmile jsou všechna aktivační místa obsazena nebo když samostatné krystality srostou a vytvoří celistvý povrch. Nukleační hustota určuje průměrnou velikost krystalů, homogenitu vrstvy, adhezi vzniklé vrstvy k substrátu, drsnosti a vlastnosti výsledné vrstvy [5]. Nukleační rychlost je počet nukleačních center, které vzniknou na jednotce plochy za jednotku času.

Existují dva druhy nukleačního mechanismu při depozičním procesu a to homogenní nukleace a heterogenní nukleace. Rozdíl mezi homogenní a heterogenní nukleací je v tom, že při homogenní nukleaci vznikají primární diamantové krystaly v plynu a následně se usazují na nějakém substrátu, kdežto při heterogenní nukleaci vznikají primární krystaly přímo na povrchu substrátu.

**Homogenní nukleací** z plynné fáze za sníženého tlaku se zabývá velmi malé množství prací, ale bylo dokázáno, že diamant může z plynné fáze nukleovat homogenně [6, 7, 8, 9]. Jedním z důvodů, proč se tento způsob nukleace dále nestudoval ani nevyvíjel bylo, že se tato metoda nedala srovnat s jinými technikami hlavně kvůli malé nukleační rychlosti, a také faktu, že podmínky příznivé pro homogenní nukleaci nejsou příznivé pro další růst vrstvy.

**Heterogenní nukleace** byla a stále je studována v souvislosti s různými způsoby depozic i při depozicích na různé substráty a jednotlivé výsledky se od sebe velice liší. Diamant velmi rychle nukleuje na kubickém nitridu boru (cBN), protože tyto dva materiály mají identickou krystalovou strukturu a jejich mřížky se liší pouze o 1,4 %.

Nicméně ve většině CVD procesů, kdy diamant roste na jiném než diamantovém substrátu je počáteční nukleační fáze velice pomalá a nukleační hustota je velice malá.

V nukleační části depozičního procesu polykrystalického diamantu lze obvykle rozlišit pět základních fází [1]:

1. inkubační doba
2. vznik jednotlivých nukleačních center na povrchu substrátu a vytvoření primárních krystalů
3. dokončení nukleace povrchu a růst dalších krystalů na primárním krystalu
4. fasetování a spojení sousedních skupin krystalů
5. růst souvislé vrstvy

Než začne na substrátu samotná nukleace, systém projde tzv. inkubační dobou. Ta trvá od několika minut až po několik hodin, délka záleží na materiálu substrátu, na jeho předběžném opracování a na depozičních podmínkách. Během nukleační fáze se vytvářejí primární osamělé nanokrystaly, které často vykazují přibližně sférický tvar. Nukleační hustota roste s přibývajícím časem až na hodnotu, která závisí na materiálu substrátu a na metodě jeho předběžného opracování. Na vzniklých primárních nanokrystalech rostou další a další krystalky a tím vzniká krystalit. Vytváří se plošky (fasety), ke kterým je difuze uhlíku z okolí větší, než difuze k neznukleované části substrátu. Vznikají stále nové krystaly až se jednotlivé skupiny krystalů vzniklé na původních nukleačních centrech spojí v celistvou vrstvu, která dále roste již jako souvislá vrstva složená z nanokrystalů diamantu.

Z atomárního hlediska lze nukleační proces probíhající na povrchu substrátu popsat následujícími procesy [1]: do depozičního prostoru je dodávána směs výchozích plynů. Jejich atomy se srážejí mezi sebou i s povrchem substrátu, na kterém mohou být následně adsorbovány. Adsorbované atomy desorbují zpět do plynu, difundují do substrátu nebo vytvářejí shluky s dalšími látkami na povrchu substrátu. S rostoucím časem roste koncentrace adsorbovaných atomů na povrchu substrátu a začínají se vytvářet tzv. klastry spojením několika shluků atomů dohromady. Tyto klastry rostou nebo se rozpadají, to závisí na termodynamické stabilitě, na míře přidávání nových atomů do systému a na povrchové difuzi z okolního nenadeponovaného povrchu substrátu. Po určitém čase dosahují klastry kritické velikosti, dostávají se do termodynamicky stabilního stavu a pokračují v růstu při adsorbci dalšího atomu.

Tento model nukleace je zjednodušený a platí pouze pro ideální substrát bez defektů a nečistot. V praxi je nutné s defekty povrchu počítat a v případě nukleace dokonce došlo k jejich využití, protože bylo zjištěno, že nukleační centra se nejčastěji vytváří na těchto defektech nebo nečistotách. Jako příklad mohu uvést, že nukleační hustota

na neopracovaném povrchu substrátu byla menší než  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  [4] a zvýšila se až na hodnotu  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pro předem opracovaný povrch.

Bylo vyvinuto několik metod pro přípravu substrátů a bylo zjištěno, že tento proces má velký vliv na vlastnosti výsledné vrstvy a na nukleační hustotu, jejíž hodnotu zvyšuje až o několik řádů. Testovány byly následující metody přípravy [1]:

1. zdrsňení brusným materiálem
2. zrnitost způsobená třením substrátu diamantovým pískem
3. elektrické předpětí
4. pokrytí substrátu vrstvou nebo vlákny grafitu
5. pokrytí substrátu tenkou vrstvou kovu, a-C, cBN, SiC, WC nebo uhlovodíkovým olejem
6. implantace iontů
7. ozáření pulsním laserem
8. chemické leptání

Dalším zkoumáním bylo zjištěno, že nukleační proces na povrchu substrátu je určujícím faktorem pro utváření a pozdější růst spojitě diamantové vrstvy [10, 11]. Byla provedena řada experimentů na různé druhy diamantových i jiných substrátů při různých depozičních podmínkách a došlo se k následujícím obecně platným poznatkům [1]:

- nukleační rychlost diamantu na jiných než diamantových substrátech se pohybuje v rozmezí  $(10^3 - 10^8) \text{ cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ , tato rychlost závisí na metodě použité k přípravě substrátu a na depozičních podmínkách
- nukleační centra primárně vznikají na defektech povrchu substrátu (poškrábání, dislokace, ...)
- nukleační rychlost je nižší na substrátech z monokrystalu, než na substrátech z polykrystalu stejného materiálu pokud metoda přípravy byla stejná
- nukleační rychlost je pro substráty tvořené karbidy (Si, Mo, W) o jeden až dva řády větší než pro materiály, které karbidy netvoří (Cu, Au)
- nukleační rychlost na jiných než diamantových substrátech klesá s pokrytím substrátu a s rostoucí velikostí krystalů

Při zkoumání vrstev různými analytickými metodami jako je transmisní elektronová mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, rentgenová difrakce, různé spektroskopické metody a mnoho jiných bylo zjištěno, že mezi povrchem substrátu a diamantovou vrstvou vzniká přechodná vrstva, která bývá kombinací karbidu kovu, grafitu nebo diamantu podobné vrstvy. Vlastnosti a složení této mezivrstvy opět závisí na přípravě povrchu substrátu a na depozičních podmínkách.

Pro deposici NCD vrstev použité v mé práci byla využita příprava substrátu pomocí předpětí, proto dále uvedu základní charakteristiky pouze tohoto druhu přípravy. Aplikací záporného předpětí jsme schopni získat větší nukleační hustotu na nepoškrábaném ani jinak upraveném substrátu. Tato metoda má obecně užívanou zkratku BEN (z anglického bias-enhanced nucleation). Vliv této metody byl nejvíce zkoumán na leštěných křemíkových substrátech v mikrovlnných plazmových reaktorech. Záporné předpětí přiváděné na křemíkový substrát se projevuje hned v několika hlediscích [1]:

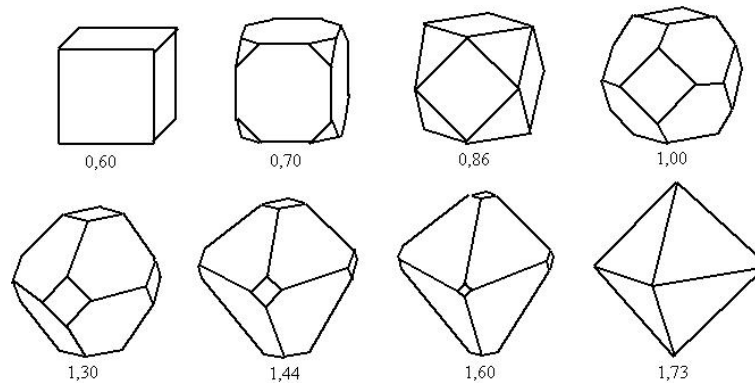
- proud kationtů obsahujících uhlík na povrch substrátu roste, urychluje se saturace uhlíku na povrchu substrátu a vzniká na něm tenká vrstva amorfního uhlíku, na které se následně vytvářejí diamantová nukleační centra
- bombardem iontů se přenáší více energie na povrch substrátu, čímž vzroste adsorbce radikálů z plynu na povrchu substrátu
- potlačuje vznik oxidů na povrchu a zbavuje ho oxidů, které na povrchu přirozeně vznikly při manipulaci ve vzduchu
- urychlují se reakce probíhající v plynu díky rostoucímu počtu srážek iontů s neutrály, zvyšuje se energie stěnové vrstvy, která je těsně nad substrátem, tím roste koncentrace reaktivních uhlovodíkových radikálů potřebných k růstu diamantové vrstvy

V současné době neexistuje souhrnný model popisující procesy probíhající při aplikaci metody BEN na různé substráty. Velký vliv na efektivitu záporného předpětí má samotná konstrukce depoziční aparatury. Byly také snahy o využití metody BEN v jiných typech reaktorů než v mikrovlnných, ale nebylo dosaženo žádných příznivých výsledků [4].

### 3.1.2 Orientovaný růst

Studium orientovaného růstu se stalo jednou z nejsledovanějších oblastí výzkumu deposice diamantových vrstev, jelikož pro mnohé aplikace se požaduje vytvářet velkoplošně monokrystaly, což znamená, že je preferována jen jedna krystalografická rovina.

Sklon roviny krystalu diamantu je obecně určen relativní rychlostí růstu rovin (100) a (111), který dále označím  $\nu_{100}/\nu_{111}$ . Rychlost růstu těchto dvou rovin ovlivňuje jejich výskyt v krystalografických rovinách vrstvy. Ty roviny, pro které je rychlost růstu



Obrázek 3.2: Tvary diamantových krystalů v závislosti na relativní rychlosti růstu rovin (100) a (111)

pomalejší, jsou více zastoupeny ve výsledném krystalu. Je známo, že nejobvyklejší rovina růstu u diamantu je oktahedrálční rovina (111), po které následuje rovina kubická (100) [12]. Pokud je poměr  $\nu_{100}/\nu_{111} \geq \sqrt{3}$  dominuje u krystalu diamantu rovina (111). Pro poměr  $\nu_{100}/\nu_{111} \leq \sqrt{3}/3$  pak dominuje rovina (100). Mezi těmito dvěma extrémy je přechodná fáze, kdy je rovina krystalu diamantu tvořena kombinací těchto dvou krystalografických rovin a lze ji nazvat kubicko-oktahedrálční. Přechod z oktahedrálčního tvaru krystalu až na kubický je vidět na Obr. 3.2.

Hodnotu poměru  $\nu_{100}/\nu_{111}$  lze ovlivnit různou koncentrací uhlovodíkových plynů ve vodíku a různou teplotou substrátu tak, že pro nižší teploty převládá směr růstu (111). Při zvyšující se teplotě roste poměr relativní rychlosti růstu až k teplotě, kdy dominuje směr růstu (100). Pro zvyšující se koncentraci uhlovodíkových plynů ve vodíku hodnota relativní rychlosti růstu rovin klesá.

V této kapitole jsem se zatím zabývala růstem jednotlivých krystalů. Vše se komplikuje při jejich srůstání a tvorbě polykrystalické vrstvy. Textura výsledné vrstvy je určena krystalografickou rovinou, která byla v původním osamoceném krystalu největší. V průběhu růstu vrstvy se vlivem srůstání krystalů tato textura vyvíjí. Při dalším růstu se prosazují hlavně krystaly, jejichž rovina nejrychlejšího růstu je kolmá k rovině substrátu.

## 3.2 Depozice diamantových vrstev metodou PECVD

K depozici NCD vrstev jsem využila metodu PECVD, přesněji řečeno metodu, kdy je energie do systému dodávána ve formě mikrovlnného výboje. Přesné konstrukční řešení reaktoru, ve kterém jsem deponovala vrstvy pro tuto práci, bude popsáno v jedné z následujících kapitol. V této části bych se chtěla zabývat obecně získanými poznatky o mikrovlnné plazmové depozici z plynné fáze.

Existuje mnoho různých reaktorů využívajících k depozici mikrovlnný výboj, které se konstrukčně velice liší. Jsou to například: mikrovlnný dutinový reaktor, mikrovlnný reaktor zvonovitého tvaru (např. ASTeX Bell Jar, UC Berkeley Bell Jar, LIMHP–France Bell Jar), elipsoidní reaktor, mikrovlnný reaktor s plazmovou tryskou a mnoho dalších. Podrobný popis jednotlivých reaktorů je možné najít v literatuře [1].

Fáze přípravy substrátu bývá u mikrovlnných plazmových reaktorů velice často realizována metodou BEN využívající záporné předpětí k zvýšení nukleační rychlosti nebo pomocí zdrsňení povrchu způsobené třením diamantovým prachem. Jako velice efektivní se ukázalo být broušení substrátu diamantovou pastou s velikostí zrn  $(0,1 - 1) \mu\text{m}$  [13]. Dalším způsobem realizace této metody přípravy je nechat substrát opracovat diamantovým prachem v lihu v ultrazvukové lázni. V tomto případě je nejvýhodnější použít diamantový prach s velikostí zrn  $(30 - 50) \mu\text{m}$ . V posledních letech bylo zjištěno, že zvýšení nukleační hustoty není způsobeno pouze zdrsňením povrchu, ale také tím, že některá diamantová zrna, nebo diamantový prach zůstávají po opracování na substrátu a při depozici jsou místem, na kterém vznikají další krystaly. V současné době není rozhodnuto, zda má větší vliv na nukleační rychlost zdrsňení povrchu, či zachycení diamantového prachu.

Metoda BEN bývá realizována při konstrukci reaktoru určeného k depozičním procesům, ale je individuální pro každý typ reaktoru. Nukleační rychlost můžeme v tomto případě ovlivnit velikostí předpětí a koncentrací metanu ve výchozím plynu, což má samozřejmě vliv na vlastnosti výsledné vrstvy.

Vznik diamantové vrstvy probíhá ve dvou fázích – nukleací a růstem vrstvy. Oba tyto procesy byly již obecně popsány a i v případě mikrovlnné plazmové depozice z plynné fáze probíhají stejným způsobem.

Při depozičních diamantových vrstev využitím metody mikrovlnné plazmové depozice z plynné fáze se tlak většinou pohybuje v intervalu  $(0,2 - 25) \text{kPa}$ . Výchozí plyn je velice často tvořen kombinací vodíku a plynu, ze kterého lze disociací snadno vytvořit radikály obsahující uhlík. Radikál  $\text{CH}_3$  je obecně uznáván jako nejdůležitější meziprodukt při růstu diamantové vrstvy a v depozičním prostoru bývá získáván z metanu, který se často používá jako jeden z výchozích plynů. Koncentrace metanu vzhledem k vodíku bývá  $(0,5 - 10) \%$  [1].

Dodáním energie do systému dojde nejen k disociaci metanu, ale také k rozštěpení molekul vodíku na atomární vodík, který hraje velice důležitou roli při depozici. Atomární vodík podporuje vznik diamantové tetrahedrální atomové konfigurace  $sp^3$  tím, že daleko rychleji odleptává grafit, který má konfiguraci  $sp^2$  [4]. Tento fakt hraje při depozičním procesu velice důležitou roli, protože při depozici na povrchu substrátu vzniká z uhlíkových atomů jak diamantová, tak grafitová struktura a díky atomárnímu vodíku je grafitová struktura odleptána a diamantová struktura zůstává na povrchu substrátu.

V mikrovlnném výboji dochází k disociaci molekuly vodíku buď její srážkou s elektronem nebo molekula vodíku po srážce s elektronem zvýší svou vibrační energii, tím

dojde k zahřátí plynu a začne docházet k termální disociaci vodíkových molekul. Obecně lze říci, že pro nižší tlaky (řádově desítky torr) má plyn nižší teplotu a k disociaci molekul vodíku dochází převážně jejich srážkami s elektrony. V opačném případě, pro tlaky vyšší než desítky torr, převládá termální disociace.

Mikrovlnný výboj způsobuje kromě disociace vodíku na atomární vodík a zahřátí plynu, také disociaci metanu na radikál  $\text{CH}_3$  a popřípadě na  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  a atomární uhlík. Pokud bychom chtěli popsat procesy probíhající na povrchu substrátu pomocí rovnic, bylo by jich několik stovek a byly by velice komplikované. Proto se zavádí "redukovaný model růstu" [1, 4, 14], ve kterém jsou popsány základní reakce probíhající při depozici. Při tomto popisu depozičního procesu probíhajícího v mikrovlnném plazmovém reaktoru se vychází ze základního poznatku [15], že atomární vodík pokrývá celý povrch již nadeponované vrstvy.

Pokud budeme předpokládat, že celý povrch je pokryt atomárním vodíkem, pak proběhnou následující reakce, které uvádím se vztahem pro výpočet jejich rychlostí  $R$ . Index  $d$  označuje částice vázané na povrchu diamantu,  $k_x$  je rychlostní konstanta dané reakce a  $[X]$  je koncentrace látky  $X$  na povrchu substrátu.

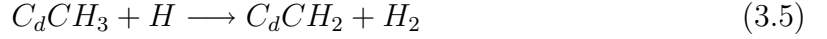


Dojde k odstranění vodíku vázaného na povrchu atomárním vodíkem (3.1), tím na povrchu vzniká volná vazba, na kterou se může navázat jiný atomární vodík (3.2) nebo uhlíkový radikál (3.3).



Po navázání radikálu na substrát může dojít buď k termální desorpci z povrchu, kdy na povrchu substrátu vznikne opět volná vazba (3.4), nebo se adsorbovaná uhlíková částice včlení do diamantové struktury (3.5). K tomuto dochází postupným uvolněním vodíkových atomů a následnou tvorbou vazeb C-C. Rychlost těchto pěti reakcí ovlivňuje teplota substrátu, koncentrace uhlíkových radikálů a atomárního vodíku na povrchu substrátu.





$$R_{abs-CH_x} = k_5[H]$$

Pokud jsou při tomto redukovaném modelu růstu neměnné podmínky, můžeme kombinací výše uvedených reakcí získat vztah (3.6) [15, 16] pro depoziční rychlost  $R$  diamantové vrstvy.

$$R = k_3 \frac{n_s}{n_d} \left( \frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) \frac{[CH_3][H]}{\frac{k_4}{k_5} + [H]} \quad (3.6)$$

kde  $n_s$  je hustota vazebných míst na povrchu substrátu a  $n_d$  je molární hustota diamantu.

### 3.3 Depozice nanokrystalických diamantových vrstev

Depozicí diamantových vrstev se v současné době zabývají výzkumná centra po celém světě. Jejich cílem je vytvořit vrstvy, které by bylo možné použít v mnohých oblastech průmyslu. Syntéza mikrokystalického diamantu patří v současné době již k velice prozkoumaným procesům. V průmyslu se k výrobě diamantových vrstev běžně používají CVD za sníženého tlaku, z nichž nejdůležitější CVD využívají mikrovlnného nebo vysokofrekvenčního neizotermického nebo izotermického výboje, metodu žhaveného vlákna a další.

Na vlastnosti vrstev jsou kladeny specifické požadavky podle toho, k jakým aplikacím mají být využity, jako například v oblastech optiky se vyžaduje, aby vrstva byla monokrystalická, pro různé mechanické a tribologické aplikace jsou v současné době používány mikrokystalické diamantové vrstvy, ale velikost krystalů ovlivňuje možnost jejich využití. Pro použití v N/MEMS (Nano/Micro-elektro-mechanical Systems) je nutné mít hladké tenké vrstvy, z tohoto důvodu je v současné době snaha o depozice diamantových vrstev s malou velikostí krystalů, tedy o depozici nano- a ultranankrystalických diamantových vrstev (NCD a UNCD vrstev). Obecně lze říci, že diamantovou vrstvu lze nazývat nanokrystalickou, pokud je velikost krystalů menší než 500 nm. Rozdíl mezi NCD a UNCD vrstvami je ve velikostech krystalů a v rozdílných vlastnostech vrstev, k jejich depozici se nejčastěji používá mikrovlnná a vysokofrekvenční PECVD a jako metoda přípravy se používá zdrsňení povrchu diamantovým prachem nebo nukleace pomocí předpětí [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]

Depozicemi těchto vrstev se zabývají vědci až v posledních letech, přesto je možné nalézt pracoviště, kde bylo dosaženo velice příznivých výsledků. Jednou skupinou je Williams a kol., podle kterých jsou NCD a UNCD vrstvy různé formy diamantu [17, 18]. Oba typy vrstev deponovali v mikrovlnných výbojích, ale v různých výchozích plynech. Při depozici UNCD vrstev použili jako výchozí plyn směs argonu a metanu (99 % Ar,



1 % CH<sub>4</sub>), tlak v depoziční aparatuře měli 1,5 kPa a teplota substrátu byla 800 °C. U UNCD vrstev bylo pozorováno, že i s rostoucí tloušťkou vrstev byly velikosti krystalů stále stejné a to (3–15) nm, drsnost vrstev byla (20–30) nm. Během celého depozičního procesu docházelo k nukleaci povrchu, což vedlo ke vzniku nediamantových nebo uhlíkových částí ve vrstvě. NCD vrstvy deponovali při tlaku 0,3 kPa, teplota substrátu se pohybovala v intervalu (500–800) °C a jako výchozí plyn používali směs vodíku a metanu, kde koncentrace metanu byla 5 % z celkového množství výchozího plynu. Analýzou těchto vrstev došli k závěru, že se s rostoucí tloušťkou vrstev zvětšuje i velikost krystalů a také drsnost vrstvy.

Další skupinou, která se zabývá depoziční UNCD vrstev je Kulisch, Popov a kol. [22, 23], kteří deponují vrstvy v mikrovlnných výbojích metodou PECVD ve směsi dusíku a metanu. Teplota substrátu při depoziční byla 770 °C a tlak 2,6 kPa. Velikost krystalů u UNCD vrstev byla (3–5) nm a drsnost vrstev byla 13 nm, jejich tvrdost byla 40 GPa a z Ramanovské spektroskopie zjistili, že ve vrstvách jsou mezi uhlíky vazby  $sp^2$  i  $sp^3$ , proto by se těmto vrstvám dalo říkat nanokrystalický/amorfní uhlíkový kompozit, což vysvětluje i relativně nízkou tvrdost vrstev.

Depoziční podmínky a jejich vliv na vlastnosti NCD a UNCD vrstev jsou stále zkoumány. Závěry, ke kterým došla skupina Kulisch, Popov a kol. nemusí být stejné, k jakým dojdou jiné skupiny zabývající se depozičními diamantovými vrstvami. Depoziční aparatura, podmínky depoziční a metoda přípravy substrátu mají vliv na vlastnosti výsledné vrstvy a srovnání výsledků jednotlivých skupin zabývajících se těmito depozičními je z tohoto důvodu velice obtížné.

# Kapitola 4

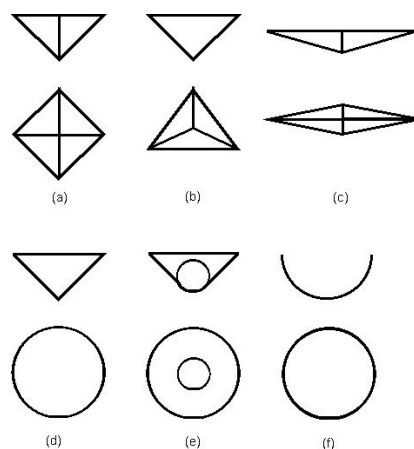
## Způsoby analýzy vrstev

Analýza deponovaných NCD vrstev se prováděla několika různými technikami, kterými lze zjistit velké množství informací o vrstvách a jejich následné srovnání. K analýze vzorků byla použita indentační technika pro zjištění mechanických vlastností vrstev, rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), mikroskopie atomárních sil (AFM) a metody ke zjištění optických vlastností. V následujících podkapitolách je vysvětlený základní princip funkce jednotlivých technik použitých k analýze vrstev.

### 4.1 Studium mechanických vlastností pomocí indentace

Jelikož mechanické vlastnosti tenkých vrstev lze zkoumat mnoha různými způsoby, jejichž výsledky v mnohých případech nelze mezi sebou porovnávat, budu se v této části zabývat pouze výkladem studia mechanických vlastností pomocí metody, která byla použita v této práci. Tato metoda se nazývá indentační metoda, nebo také vtisková technika.

Pro analýzu NCD vrstev byl použit přístroj FISCHERSCOPE H100 XYp, měření a zpracování prováděla RNDr. Vilma Buršíková, Ph.D. Toto zařízení má programovatelný XY stůl s videokamerou, vše je řízeno počítačem. Pro měření materiálových charakteristik se používá metoda zátěž/průnik diamantového indentoru. Zátěž můžeme volit od 0,4 mN do 1000 mN. V našem případě, kdy jsou vrstvy nanášeny metodou PECVD je výhodné používat zátěž v rozmezí od 0,4 mN do 100 mN. Na Obr. 4.1 [24] je vidět několik základních tvarů nejčastěji používaných indentorů. Pro měření mechanických vlastností pomocí přístroje FISCHERSCOPE H100 byl použit Vickersův indentor, který má tvar čtyřstěnné pyramidy. Indentor může dosáhnout maximální hloubky 700  $\mu\text{m}$  s citlivostí na změnu hloubky  $\pm 1$  nm. Během celého zatěžovacího i odtěžovacího procesu dochází k okamžité detekci hloubky vtisku v závislosti na okamžité hodnotě zátěže.



Obrázek 4.1: Základní tvary indentorů: (a) Vickers (čtyřstěnná pyramida), (b) Berkovich (třístěnná pyramida), (c) Knoop (čtyřstěnná pyramida:  $d_1=7d_2$ ), (d) Kužel, (e) Rockwell (zaoblený kužel), (f) Brinell (kulička)

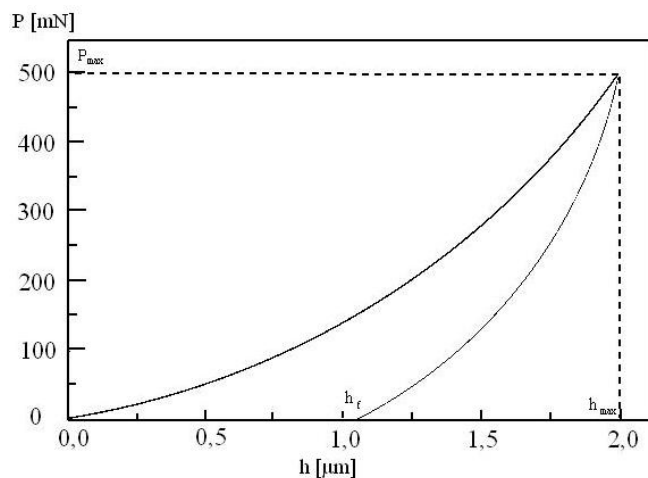
Během měření je zaznamenána okamžitá zátěžová síla, okamžitá hloubka vtisku a čas. Na připojeném počítači je současně vykreslován graf závislosti zátěže na hloubce vtisku, jehož příklad je na Obr. 4.2.

Z tohoto grafu je možné určit následující důležité parametry:  $P_{max}$  – maximální zátěž,  $h_{max}$  – maximální hloubku vtisku a  $S$  – odtěžovací tuhost  $S=dP/dh$ , která je určena pomocí směrnice horní části odtěžovací křivky. Dalším důležitým parametrem je koncová hloubka vtisku –  $h_f$ , což je hloubka vtisku po ukončení indentačního testu. Pomocí těchto parametrů jsme schopni určit charakteristiky zkoumaného povrchu, proto je evidentní, že přesnost charakteristik závisí na přesnosti naměření parametrů, ze kterých se určují.

Mezi základní charakteristiky zkoumaného povrchu, které zjišťujeme pomocí indentační techniky patří Martensova univerzální tvrdost  $HM$ , plastická tvrdost  $H_{pl}$  a efektivní (elastický) modul  $Y$ . Univerzální tvrdost je odvozena ze závislosti zátěž-hloubka při zatěžovací zkoušce a je dána vztahem (4.1). Při indentačním testu se projevuje elastická i plastická deformace materiálu, z toho plyne, že univerzální tvrdost zahrnuje oba dva tyto typy deformace.

$$HM = \frac{P}{A(h)} = \frac{P}{26.43h^2} \quad (4.1)$$

Plastická tvrdost charakterizuje odpor materiálu proti plastické deformaci a lze ji vypočítat ze vztahu (4.2).  $A_t$  je kontaktní plocha indentoru se vzorkem při maximální zátěži  $P_{max}$  a lze ji určit ze součinu  $A_t = 26.43h_c^2$ . Tento výraz pro výpočet kontaktní plochy indentoru platí pouze v ideálním případě, skutečný výraz je určen pomocí poly-



Obrázek 4.2: Příklad grafu závislosti zátěže na hloubce vtisku

nomu a mění se podle opotřebení indentoru. Z tohoto důvodu je nutná častá kalibrace indentoru, pomocí které se stanoví jeho aktuální opotřebení a tomu příslušná hodnota kontaktní plochy.

$$H_{pl} = \frac{P_{max}}{A_t(h_c)} \quad (4.2)$$

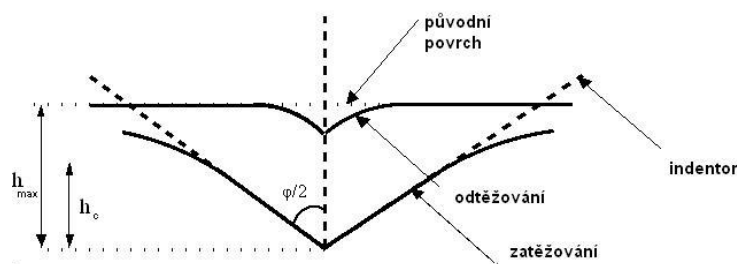
$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (4.3)$$

Parametr  $h_c$ , který je znázorněn na Obr. 4.3, lze určit ze vztahu (4.3), kde  $h_{max}$  je maximální hloubka vtisku při maximální zátěži  $P_{max}$  a  $\epsilon$  je konstanta závislá na tvaru indentoru. Při odvozování teorie pro indentační techniku byl použit předpoklad plochého hrotu [25], pro který platí  $\epsilon = 1$ . Pro nejčastěji používané tvary indentoru, kterými jsou Vickers a Berkovich byla odvozena hodnota  $\epsilon = 0,75$ . U tvrdších materiálů je vztah (4.3) nepřesný a kontaktní hloubka vtisku se určí pomocí polynomu proloženého (50 – 80)% odtěžovací křivky [25].

Další velice důležitou charakteristikou, kterou můžeme určit pomocí indentačního testu je efektivní modul testovaného materiálu. Efektivní modul lze určit pomocí tzv. Sneddonova vztahu (4.4):

$$Y = \left( \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

kde  $\nu_i$  a  $E_i$  je Poissonova konstanta a elastický modul indentoru a  $E_r$  je redukovaný elastický modul. Pro běžné materiály se hodnota Poissonovy konstanty pohybuje v intervalu (0,25–0,29), pro diamant je tato hodnota nižší. Pro velice tenké vrstvy je nutné



Obrázek 4.3: Schéma indentačního testu

výraz (4.4) upravit, protože podíl  $1/E_r$  udává poddajnost zkoumaného materiálu, respektive zkoumané vrstvy. Pokud je vrstva příliš tenká, má na tento člen vliv i substrát, na kterém je vrstva nanášena a je nutno tuto skutečnost do vztahu pro výpočet efektivního modulu zahrnout. Výsledný vztah pro efektivní modul tenké vrstvy pak bude upravený Sneddonův vztah

$$Y = \left( \frac{\theta \left( \frac{h}{d} \right)}{E_m} + \frac{1 - \theta \left( \frac{h}{d} \right)}{E_s} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (4.5)$$

kde,  $E_m$  a  $E_s$  je elastický modul vrstvy, respektive substrátu a  $\theta \left( \frac{h}{d} \right)$  je tzv. korekční člen, který závisí na relativní hloubce vtisku indentoru. Redukovaný elastický modul lze určit ze vztahu:

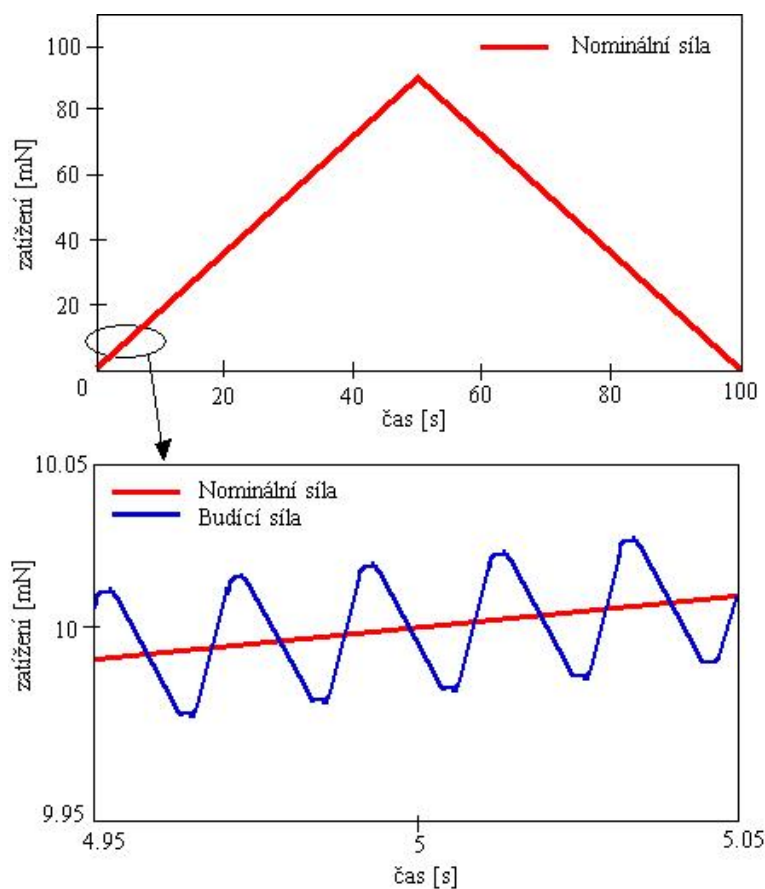
$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (4.6)$$

kde  $A_p$  je projekce kontaktní plochy indentoru při maximálním zatížení. Mezi parametry  $A_p$  a  $A_t$  platí vztah, který je specifický pro daný tvar indentoru, například pro Vickersův indentor platí  $A_t = 1,0785A_p$  a pro Berkovichův indentor platí  $A_t = 1,1030A_p$  [26]. Parametr  $\beta$  ve vztahu (4.6) je konstanta charakterizující geometrii indentoru. Jak bylo shrnuto a ukázáno Oliverem a Pharrm [25] konstanta  $\beta$  závisí mimo jiné na vrcholovém úhlu indentoru  $\varphi$  (Obr. 4.3). Pro Vickersův indentor je hodnota  $\beta = 1,012$  a pro indentor typu Berkovich je  $\beta = 1,034$ .

Další veličina, kterou lze při indentačních testech určit je diferenciální tvrdost (4.7). Tato veličina je velice citlivá na jakékoliv změny na křivce závislosti zátěže na hloubce vtisku.

$$H_{dif} = \frac{\partial P}{\partial h^2} \quad (4.7)$$

Velice důležitou součástí celého měření je kalibrace. Je nutné mít spolehlivé standardy, které musí být homogenní objemově i povrchově, bez deformačního zpevnění, bez vzniku trhlin, . . . Obvykle se používá BK7 – borosilikátové sklo. Za daných podmínek



Obrázek 4.4: Ukázka závislosti zatížení na čase při kontinuálním měření tuhosti

je vždy nutné provést větší počet měření, ze kterých se stanoví tzv. tvarová funkce používaná ke korekci tvaru neideálního indentoru a nastaví se hodnota univerzální tvrdosti standardu. Jak bylo vidět v předchozím textu, ve vztazích pro výpočet charakteristik daného materiálu bylo použito několik konstant závisících na geometrii indentoru. Proto je fáze, kdy dochází ke kalibraci indentoru velice důležitá, jelikož velice ovlivňuje výsledek celého indentačního testu.

Při indentaci může také docházet k různým poruchám, jako například nakupení materiálu kolem vtisku, poklesnutí materiálu kolem vtisku, fázovým transformacím, změnám orientace magnetických domén, vzniku trhlin v objemu materiálu a na rozhraní vrstva/substrát apod.

K analýze vrstev byl také použit přístroj Nanoindenter XP vybavený funkcí kontinuálního měření tuhosti (obvykle se užívá zkratka CSM). Tato funkce umožňuje měřit tuhost kontinuálně v průběhu zatěžování. K primárnímu zatížení je superponováno velmi malé oscilační zatížení s frekvencemi v intervalu (0,05–200) Hz a amplitudou 60 nN až 300 mN (Obr. 4.4).

Děje probíhající při tomto testu lze popsat pomocí vztahů (4.8) a (4.9), z nichž lze určit hodnoty tuhosti  $S$  pro danou hloubku vtisku nebo danou zátěž. Ze získaných hodnot pro tuhost lze dopočítat hodnoty pro tvrdost a efektivní modul.

$$\left| \frac{P_{os}}{h_\omega} \right| = \sqrt{[(S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - m\omega^2]^2 + \omega^2 D^2} \quad (4.8)$$

$$\tan(\Phi) = \frac{\omega D}{(S^{-1} + C_f)^{-1} + K_s - m\omega^2} \quad (4.9)$$

kde jednotlivá označení znamenají (v závorce je vždy uvedena přibližná hodnota daného parametru):  $C_f$  – poddajnost systému (1,13 m/mN),  $K_s$  – tuhost podpěr (60 N/m),  $D$  – koeficient útlumu (54 Ns/m),  $P_{os}$  – amplituda oscilace síly,  $h(\omega)$  – amplituda oscilace deformace,  $\omega$  – frekvence ((0,05 – 200) Hz),  $\Phi$  – fázový úhel mezi silou a deformací a  $m$  – hmotnost (4,7 gms).

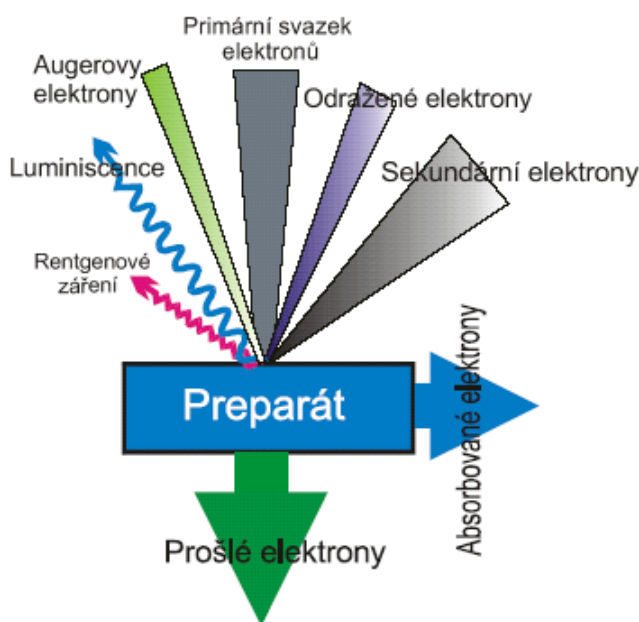
Tato indentační technika se v posledních letech stala velice významným nástrojem ke studiu tenkých vrstev i díky tomu, že pomocí jediného zatěžovacího testu můžeme zjistit velké množství informací o zkoumané vrstvě. Hodnoty tvrdosti určené pomocí této techniky jsou pro přírodní diamant (90–100) GPa a pro uměle vytvořený diamant (80–90) GPa [24]. Hodnoty pro křemík, který jsem používala jako substrát na jsou: tvrdost (12,5–13) GPa a elastický modul (160–180) GPa.

## 4.2 Rastrovací elektronový mikroskop

Pro rastrovací elektronový mikroskop se obecně užívá zkratka SEM je z anglického Scanning Electron Microscopy. Hlavním důvodem, proč používat elektronový mikroskop místo optického je jeho rozlišovací schopnost, která je oproti optickému mikroskopu řádově lepší. Se vztahy pro výpočet rozlišovací schopnosti se můžeme setkat v literatuře [27, 28], ovšem jsou velice komplikované, protože v nich vystupují konstanty charakterizující i další součásti mikroskopu, jako jsou elektronové čočky, proto se zde odvozením a výpočtem rozlišovací schopnosti nebudu podrobněji zabývat.

Elektronový mikroskop má pět základních částí: elektronové dělo, elektromagnetické čočky, preparátorový stolek, vakuový systém a detektory. Všechny tyto části jsou nezbytnou součástí každého elektronového mikroskopu, doplněny bývají o systém umožňující ovlivňovat polohu stolečku se vzorkem a samozřejmě o počítač, kterým je celý mikroskop ovládán.

**Elektronové dělo** slouží jako zdroj elektronového svazku. Používá se buď termoemisní nebo autoemisní zdroj. Termoemisní zdroj může být např. wolframové vlákno žhavené na teplotu 2700°C nebo katoda z LaB<sub>6</sub> (hexaborit lanthanu) žhavená na teplotu okolo 2100°C. Elektrony emitované katodou jsou urychlovány kladným napětím na anodě



Obrázek 4.5: Interakce primárního elektronového svazku se studovaným vzorkem

a vytvářejí tzv. primární svazek elektronů. Napětí přiváděné na elektrody se nejčastěji pohybuje v rozmezí (0–30) eV, v některých případech může být až 60 eV.

**Elektromagnetické čočky** jsou tvořeny elektrickým polem kondenzátoru nebo magnetickým polem cívky. Jejich funkce je soustředit elektronový svazek na pozorovaný preparát. Výhodou je, že můžeme měnit ohniskovou vzdálenost elektromagnetické čočky změnou proudu ve vinutí cívky. Nevýhoda spočívá v tom, že magnetické pole v dutině cívky není homogenní a to vede k vadám zobrazení – sférické a chromatické vadě.

**Preparátorový stolek** slouží jako držák vzorku, který chceme studovat.

**Vakuový systém** je velice důležitý hned z několika důvodů. Elektronový zdroj musí být umístěn ve vakuu, aby nedocházelo k jeho poškození. Protože ve vzduchu elektrony ztrácí svou energii v důsledku srážek a dochází i k rozptýlení elektronového svazku, potřebujeme vakuum i v části, kde se elektronový svazek šíří. Molekuly vzduchu ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  a hydrokarbonáty) rovněž způsobují kontaminaci tubusu a vzorků, což je další důvod, proč musí být systém pod vakuem.

Na vzorek dopadá primární svazek elektronů, který postupně kopíruje celý jeho povrch stejně, jako svazek elektronů u televizní obrazovky. Elektrony pronikají do určité hloubky pod povrch a jsou látkou absorbovány a rozptylovány a tím vzniká několik skupin elektronů opouštějící povrch vzorku (Obr. 4.5) [27].

Rozptyl elektronů může být pružný nebo nepružný. Při pružném rozptylu primární elektrony po kontaktu s atomy v povrchové vrstvě neztrácejí svou energii, mění pouze



směr pohybu a jsou pod určitým úhlem odraženy zpět nad povrch vzorku. Při nepružném rozptylu jsou elektrony z primárního svazku v poli atomových jader a elektronových obalů bržděny a jejich energie je předána volným elektronům, krystalové mřížce a iontům. Převážná část energie primárních elektronů absorbovaných vzorkem se přeměňuje v oscilační energii mřížky, což vede k lokálnímu zvyšování teploty.

Pro účely SEM mají význam srážky primárního elektronu s elektronem vázaným v atomu. Tento elektron je ze své dráhy vytržen a je buď excitován na vyšší energetickou hladinu, nebo se z něho stává volný elektron, který může opustit vzorek. Atom, v jehož elektronovém obalu k takové srážce došlo je v ionizovaném stavu, z něhož se okamžitě vrací do stavu stabilního tím, že vyše foton charakteristického rentgenového záření, foton světelného záření nebo Augerův elektron.

Elektrony uvolněné z elektronového obalu mohou mít kinetickou energii stejného řádu jako primární elektrony a reagují s okolní hmotou podobně jako elektrony primární, tj. předávají svou energii volným elektronům, mřížce a uvolňují další elektrony za současné ionizace atomů.

Primární elektrony, které při průchodu částí vzorku ztratily značnou část své energie, se nakonec pohybují difuzním pohybem a označují se jako absorbované elektrony. Nemohou způsobit vyražení elektronu z vnitřních vrstev elektronového obalu, ale mohou excitovat elektrony na vnějších vrstvách. Takto uvolněné elektrony mají energii nejvýše 50 eV a nazývají se právě sekundární elektrony.

Některé primární elektrony po ztrátě části energie opouštějí vzorek jako zpětně odražené elektrony s nižší energií. Elektrony primárního svazku mohou také projít skrz vzorek s určitou ztrátou energie a nazývají se prošlé elektrony.

Každá z těchto skupin elektronů nese nějakou informaci o zkoumaném vzorku. Zpětně odražené elektrony poskytují informaci o morfologii povrchu vzorku a o materiálovém složení. Právě sekundární elektrony poskytují informaci převážně o povrchové topografii. Změřením energie Augerových elektronů lze provádět prvkovou (kvalitativní) analýzu. Rentgenovo záření nese informaci o chemickém složení vzorku. Pokud je vzorek dostatečně tenký, můžeme detekovat i prošlé elektrony. Tento způsob detekce se používá u transmisního elektronového mikroskopu jehož obvykle užívaná zkratka je TEM (Transmission electron microscopy).

**Detektory** jsou nezbytnou součástí SEM. Pro detekci jednotlivých skupin elektronů vzniklých po dopadu primárního svazku jsou v SEM k dispozici různé detektory a nelze detekovat všechny skupiny elektronů. Vždy je nutné vybrat pouze tu skupinu, která přináší námi požadovanou informaci.

Je vidět, že pomocí SEM lze získat velice bohaté informace o zkoumaném vzorku, které mohou být následně porovnány s výsledky získanými pomocí jiných analytických metod.

Deponované vzorky byly zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JOEL 6700F. Tento mikroskop má tři různé detektory elektronového signálu. Obvyklý E-T scintilační PMT systém umístěný vedle elektronového děla detekuje všechny elek-

trony a vytváří obraz elektronů s nízkou energií (LEI). Druhý systém detekuje právě sekundární elektrony v "semi-in-lens" pozici, např. ve směru projekční čočky, a vytváří obraz sekundárních elektronů (SEI). Zpětně odražené elektrony (BSE) jsou detekovány scintilačním krystalem (YAG), který bývá také umístován v "semi-in-lens" pozici. Tyto obrázky jsou označeny jako AUX1. Urychlující napětí je obvykle 5 kV. Vzdálenost vzorku od konce pólových nástavců finální čočky primárního svazku označovaná též jako pracovní vzdálenost (WD) bývá obvykle (8–9) mm při vytváření obrazu pomocí BSE-YAG detektoru.

### 4.3 Mikroskop atomárních sil

Pro mikroskop atomárních sil se obecně užívá zkratka AFM z anglického Atomic Force Microscope. Jedná se o mikroskopickou techniku, která se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchů.

Tento mikroskop se skládá ze dvou základních částí, jednou je nosník s hrotem (tipem) a druhou je systém, měřící výchylku nosníku. Tento mikroskop je založen na vzájemném působení sil mezi hrotem a vzorkem. Pokud je hrot v těsné blízkosti měřeného povrchu, působí na něj především krátkodosahové odpuzivé síly a přitažlivé van der Waalovy síly (Obr. 4.6). Tyto síly způsobují přitahování nebo odpuzování hrotu od vzorku podle toho, která převládá a tuto změnu polohy hrotu je možné měřit a tím získat informaci o topografii vzorku. Průběh typicky působících sil je vidět na Obr. 4.6 [29].

Chceme-li u mikroskopu, aby byl velice citlivý na výškové rozdíly povrchu vzorku, musíme pracovní režim volit v oblasti, kde je křivka na Obr. 4.6 nejstrmější. Tyto oblasti jsou dvě, jak je vyznačeno, a podle toho může mikroskop pracovat ve dvou módech:

- **kontaktní mód:** hrot se dotýká povrchu vzorku a kopíruje ho. Při smýkání dochází ke tření, což způsobuje další silové signály, které se však mohou při některých specifických měřeních využívat. Odpuzivé síly, jejichž působení se uplatňuje při tomto typu módu jsou řádově  $10^{-8} - 10^{-9}$  N [30]
- **bezkontaktní mód:** hrot se nedotýká vzorku, proto nedochází k poškození vzorku nebo hrotu. Tento režim bývá realizován tak, že nosník s hrotem je rozkmitán a kmitá s danou amplitudou. Pokud dojde ke změně působení sil, tj. ke změně v topografii vzorku, amplituda se změní a nosník se posune do takové vzdálenosti, aby byla amplituda stejná jako původní. Při tomto typu módu je velikost přitažlivých sil řádově  $10^{-11}$  N [30] a uplatňuje se zde především působení malých van der Waalových, magnetických a elektrostatických sil

Jak již bylo řečeno dříve, AFM se skládá ze dvou základních částí, nosníku a systému pro měření výchylky nosníku.



Obrázek 4.6: Působení sil u AFM

**Nosník** je část mikroskopu, na které je upevněn hrot a slouží jako senzor působící síly. Jsou na něj kladeny požadavky vysoké rezonanční frekvence (nad 10 kHz) a malé setrvačnosti, oba lze splnit zmenšením hmotnosti. Nosník je orientován podél vzorku a musí být snadno ohybatelný, tedy musí mít malou tuhost. Na hrot působí síly od vzorku, tím dochází ke změně jeho polohy a tedy i polohy nosníku, teprve tento pohyb je mikroskopem vyhodnocován. Často se nosník s hrotem vyrábí současně, jako jeden kus a to převážně leptáním. Nosníky a hroty jsou nejčastěji z křemíku, oxidu křemíku a nitridu křemíku [30].

V současné době se používají dva typy nosníků, je to plochý kvádr, který se používá převážně pro bezkontaktní mód, nebo dva ploché kvádry spojené do písmena V, na jejichž společném konci je hrot. Tento typ nosníku je mechanicky více odolný, proto se používá u kontaktního módu.

Nosník je připevněn na další, neméně důležitou část mikroskopu, a to systém, zajišťující pohyb nosníku v rovině vzorku a v ose k této rovině kolmé. Fyzikální charakteristiky tohoto systému přímo ovlivňují reprodukovatelnost získaných obrazů povrchu vzorků. Tento systém je obvykle tvořen piezokeramickými prvky většinou ve tvaru válečků sestavenými mnoha různými způsoby. Nejčastěji používané jsou dvě následující varianty [29]:

- **tripod** (trojnožka) se skládá ze tří válečků položených ve vzájemně kolmých směrech a každý vykonává nezávislý pohyb v jednom směru. Válečky bývají z jedné strany upevněny k mikroskopu a na druhé straně jsou spolu spojeny – dříve místo pro upevnění nosníku. Ovšem spojení válečků se projevují jejich vzájemným ovlivňováním, takže pohyby nejsou zcela vzájemně nezávislé a ortogonální. Z tohoto důvodu se začalo používat uspořádání, v němž jsou do kříže spojeny dva válečky pohybující sondou ve směru podél povrchu vzorku (tyto se

vzájemně ovlivňují – křížový efekt), a v místě křížení je kolmo k nim upevněn váleček pro pohyb kolmo ke vzorku, na jehož druhém konci je upevněn nosník s hrotem. Tímto uspořádáním se dosáhne vyššího rozlišení v kolmé ose, v bočním směru je však o řád horší

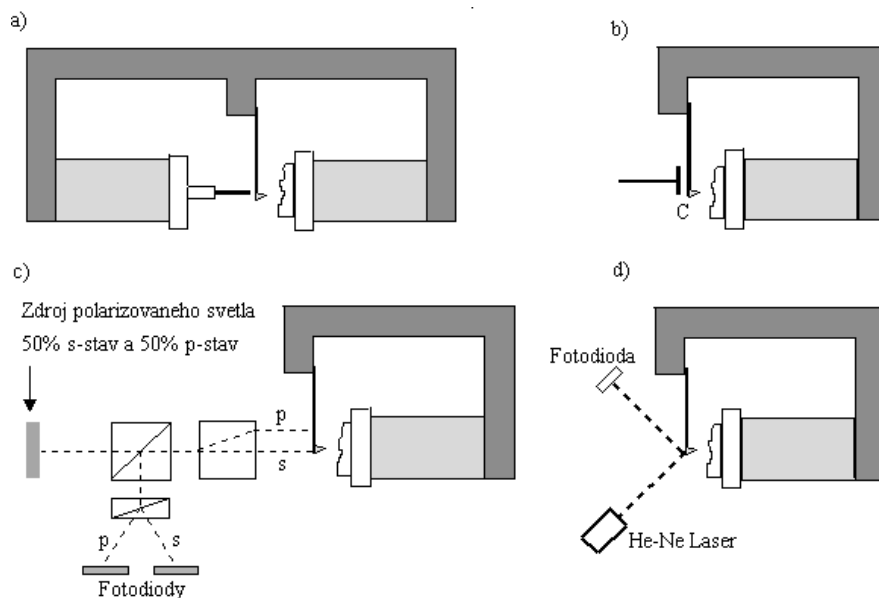
- **tube** (trubička) pohyby ve všech třech směrech zajišťuje jedna dutá trubička z piezokeramiky. Pro zajištění pohybu je trubička na vnitřní ploše opatřena souvislou vodivou vrstvou a z vnější strany čtyřmi stejnými, symetricky umístěnými elektrodami. Vnitřní elektroda bývá na nulovém potenciálu, napětí na vnějších elektrodách se liší podle žádaného pohybu. Pokud chceme pohyb podél osy trubičky, přivedeme na všechny segmenty stejné napětí. Chceme-li pohyb v kolmém směru, přivedeme různá napětí na páry protilehlých segmentů a trubička se ohne a změní se i její výška. Trubička se však neohýbá rovnoměrně, ale opisuje část křivky. Pro korekci pohybu po křivce musíme přivést další napětí na všechny čtyři segmenty. Tento systém dosahuje menších skenovacích rozsahů, protože změna výšky trubičky není tak velká, jako u varianty tripod

Existují dva druhy skenování, buď skenuje hrot nebo vzorek. Oba režimy mají své výhody i nevýhody. Nezávisle na skeneru musí být umožněn hrubý vzájemný posuv hrotu a vzorku, který slouží ke vkládání vzorku a výběru makrooblasti měření. Tento pohyb bývá realizován pomocí mikrometrických šroubů, ovládaných buď ručně nebo pomocí motorku.

**Systém měřící výchylky nosníku** je realizován několika různými způsoby [30]. Velmi citlivou metodou je měření tunelovacího proudu mezi dalším hrotem, který je umístěn nad zadní vodivou stěnou nosníku a tímto nosníkem (Obr. 4.7). Experimentálně lze dosáhnout rozlišení 0,1 nm ve směru osy  $z$  při šířce pásma měřeného signálu několika kHz. Stabilita zařízení rovněž závisí na drsnosti zadní strany nosníku a na jeho čistotě, protože kontaminace může způsobit náhodné skoky velikosti tunelovacího proudu nebo dokonce úplně znemožnit tunelování elektronů.

Na Obr. 4.7 je AFM s kapacitním snímáním výchylky. Mechanická konstrukce i elektronika jsou jednoduché a lze tak vytvořit velmi kompaktní zařízení. Výchylky nosníku mění kapacitu kondenzátoru  $C$  a piezokeramický element řízený zpětnovazební elektronikou nastavuje konstantní kapacitu. Řídící signál piezokeramiky pak je úměrný působící síle.

Pro měření výchylky nosníku lze dále použít princip diferenciálního interferometru. Měřící a referenční paprsky odpovídají dvěma vzájemně kolmým polarizačním stavům  $p$  nebo  $s$  (Obr. 4.7). Oba paprsky se odráží od mikroraménka. Měřící paprsek se odráží blízko hrotu, referenční paprsek se odráží v místě, kde je nosník pevně uchycen. Výchylka se měří jako fázový rozdíl mezi měřícím ( $p$ ) a referenčním ( $s$ ) paprskem. Toto uspořádání je méně citlivé na relativní vibrace mezi optickou a mechanickou částí zařízení AFM.



Obrázek 4.7: Možná uspořádání AFM. a) Měření výchylky raménka pomocí STM systému, b) kapacitní metoda detekce výchylky, c) měření výchylky pomocí diferenciálního interferometru, d) měření polohy konce nosníku pomocí výchylky laserového svazku

Jednoduchou optickou metodou je měření výchylky laserového paprsku odraženého od zadní stěny nosníku (Obr. 4.7). Jako optický zdroj se většinou používá laser. Tím se svítí na odrazovou plochu (většinou zrcátko), která je umístěna na nosníku. Na nosník dopadá svazek z laseru, odráží se a dopadá na detektor. Ten bývá většinou rozdělen na dvě nebo čtyři části. Na začátku měření se určí nulová poloha nosníku, která se pomocí počítače automaticky nastaví tak, aby do každé ze čtyř částí detektoru dopadalo stejné množství světla. Pokud dojde ke změně polohy nosníku vlivem sil působících mezi tipem a vzorkem, odražený svazek bude dopadat na jiné místo detektoru a tím se naruší rovnováha mezi jednotlivými částmi detektoru. Z tohoto signálu jsme schopni určit úhlovou velikost ohybu a z ní výškový rozdíl.

Optické detekční systémy jsou velmi stabilní a spolehlivé, což je i důvod, proč se v praxi nejvíce využívají. Naopak metoda detekce pomocí měření tunelovacího proudu je konstrukčně velice náročná a při velkých výchylkách nosníku již nosník od hrotu tak vzdálen, že tunelovací proud nelze detekovat. Toto uspořádání se v praxi z výše uvedených důvodů nepoužívá.

Samotné rozlišení mikroskopu je dáno velikostí hrotu, což udává parametr, který se nazývá poloměr hrotu při jeho vrcholu. Maximální rozlišení mikroskopu jsou jednotky nm. Je stále snaha o ještě větší rozlišení, tedy o různá vylepšení hrotů. Jednou z cest je použití nanotrubiček, což jsou duté válcové útvary malého poloměru a relativně velké

délky. Kromě štíhlosti vynikají také malou adhezí ke vzorkům (což se projeví hladším obrazem), ohebností (při bočním nárazu na vzorek se spíše ohnou, než zlomí), přesnou stavbou (různé typy lze považovat za identické) a možností naplnit trubičku chemicky či biologicky aktivní látkou.

Námi deponované vzorky byly zkoumány na AFM typu Accurex IIL od firmy Topometrix, který je umístěn na Českém metrologickém institutu v Brně. Při měření byl použit hrot z nitridu křemíku a měření bylo prováděno v kontaktním módu.

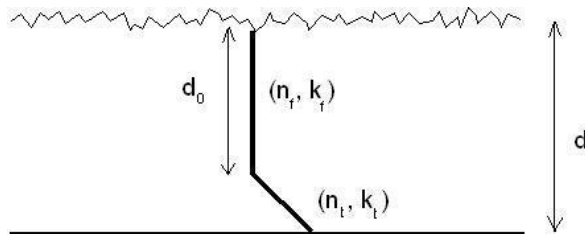
Analýzu vrstev prováděli pomocí výše uvedeného přístroje Mgr. Petr Klapetek, Ph.D. a Mgr. Miroslav Valtr. Naměřená data jsem zpracovávala pomocí programu Gwyddion, který je volně ke stažení na internetu [31]. Pomocí tohoto programu je možné vytvářet z naměřených dat obrázky a zjišťovat různé parametry vrstev. Pro mne byla důležitým parametrem rms drsnost, která je určena střední kvadratickou odchylkou výšek. Další informací, kterou lze z naměřených dat pomocí tohoto programu získat je rozdělení úhlů. Díky tomu je možné zjistit zda je vrstva amorfní, či zda je složena s krystalů. Tyto dvě informace samozřejmě nejsou jediné, co lze o měřeném povrchu zjistit, další zde však uvádět nebudu, protože jsem je k vyhodnocení mých vrstev nepoužívala. Na vzniku a vývoji programu Gwyddion se podílejí pracovníci Českého metrologického institutu v Brně a Ústavu fyzikální elektroniky Masarykovi univerzity v Brně.

## 4.4 Studium optických vlastností

Pro zjištění optických vlastností NCD vrstev byla použita metoda kombinující víceúhlovou spektroskopickou elipsometrii se spektroskopickou fotometrií v odraženém světle při téměř kolmém dopadu.

Víceúhlová spektroskopická elipsometrie byla měřena elipsometrem s fotoelastickým modulátorem Jobin Yvon UVISEL. Vlnová délka byla volena v rozsahu (0,6–6,5) eV, tedy (190–2100) nm a měření byla prováděna při pěti úhlech dopadu 55°, 60°, 65°, 70° a 75°. Elipsometrie patří v současné době k velice rozšířené metodě. Je poměrně jednoduchá a přesná a umožňuje měřit průhledné i absorbující vrstvy, které mohou být nanoseny na různých substrátech. K měření se používá světlo z infračervené, viditelné i ultrafialové oblasti. Obor používaných vlnových délek a také uspořádání jednotlivých optických prvků závisí na daném přístroji použitém k analýze. Ze zdroje vychází světelný paprsek, prochází přes polarizátor, čímž se z něho stane lineárně polarizované světlo o dané vlnové délce, které následně dopadá na vzorek pod námi zvoleným úhlem. Po odrazu se z lineárně polarizovaného světla stane elipticky polarizované a jde skrz fotoelastický modulátor do monochromátoru a do detektoru. Za pomoci těchto optických členů je elipsometr schopen měřit polarizační přechodovou funkci, tedy změnu polarizovaného světla způsobeného interakcí polarizovaného světla se vzorkem.

Výhodou elipsometrie je její vysoká přesnost. Spočívá v tom, že není měřena intenzita světla, ale pouze polarizační stav, měření tudíž nepotřebují normál.



Obrázek 4.8: Schéma modelu průběhu optických parametrů ve vrstvě zkoumaných vzorků,  $(n_v, k_v)$  je index lomu a absorpční koeficient vlastní vrstvy,  $(n_m, k_m)$  je index lomu a koeficient absorpce mezivrstvy,  $d_0$  je tloušťka vlastní vrstvy a  $d$  je tloušťka nadeponované vrstvy, tedy tloušťka vrstvy a mezivrstvy

Spektroskopická fotometrie je metoda, která měří intenzitu prošlého nebo odraženého světla vzhledem k dopadajícímu svazku. V našem případě byl použit spektrofotometr PerkinElmer Typ lambda 45, vlnová délka použitého světla byla volena v rozsahu (1,12 – 6,5) eV, tedy (190 – 1100) nm. Jelikož mé vrstvy byly deponovány na křemíkové substráty, které jsou transparentní pro energie menší než 1,2 eV, byl měřen pouze odražený světelný signál při úhlu dopadu  $6^\circ$ .

Pomocí výše uvedených přístrojů je možné naměřit závislost odrazivosti  $R$  a elipsometrický poměr  $\hat{\rho}$  v závislosti na vlnové délce. Jak již bylo řečeno, po odrazu na rozhraní se z lineárně polarizovaného světla stane elipticky polarizované, tím se změní amplituda a fáze rovnoběžné a kolmé složky odraženého elipticky polarizovaného světla. Elipsometrický poměr je dán poměrem mezi těmito dvěma stavy, jak je vidět ze vztahu (4.10).

$$\hat{\rho} = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} \quad (4.10)$$

kde  $\hat{r}_p$  a  $\hat{r}_s$  jsou Fresnelovy amplitudy celého systému.

Vyhodnocení na zjištění optických vlastností je velice komplikovanou záležitostí, která by mohla být tématem pro bakalářskou či diplomovou práci. Z tohoto důvodu jsem asistovala při měření dat, ale jejich vyhodnocení prováděl Mgr. Daniel Franta, Ph.D. Z měření lze získat spektrální závislosti odrazivosti a elipsometrického poměru na vlnové délce, které je nutné nafitovat pomocí vhodného modelu a následně je možné určit optické parametry měřeného vzorku.

Model, který byl použit k vyhodnocení vzorků deponovaných v rámci této práce je znázorněn na Obr. 4.8. Z obrázku je vidět, že pro fitování byl nejvhodnější model, kdy je nadeponovaná vrstva tvořena ze dvou částí – vlastní vrstva a mezivrstva. Jak již bylo uvedeno v teoretické části mé práce, při depozici diamantových vrstev na jakýkoli nediamantový substrát vzniká mezi povrchem substrátu a samotnou diamantovou vrstvou mezivrstva. Jiné než diamantové substráty mají svou specifickou hodnotu mřížkové konstanty, která se liší od hodnoty mřížkové konstanty diamantu. Mezivrstva

tvoří přechodnou oblast, která při rozdílných hodnotách mřížkových konstant substrátu a nadeponované vrstvy umožní předchod jednoho v druhé. Z tohoto důvodu je možné z předpokladu existence mezivrstvy vycházet při vytváření modelu [32].

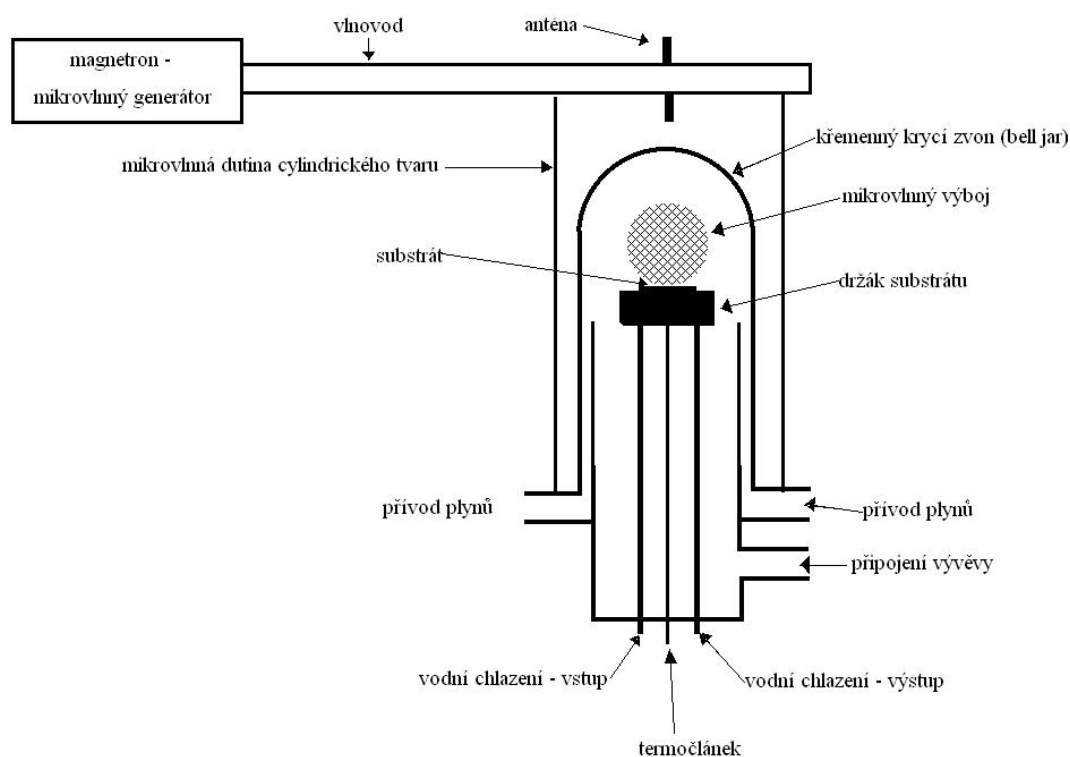
Pomocí těchto měření a vyhodnocování lze určit jak optické koeficienty, tak i tloušťku vrstvy a drsnost vrstvy, která se určuje pomocí Gaussovské autokorelační funkce a je dána dvěma parametry: střední kvadratickou odchylkou výšek –  $\sigma$  a autokorelační délka  $\tau$ . Oba tyto parametry se určují pro vysoké ( $\sigma_v, \tau_v$ ) a nízké ( $\sigma_n, \tau_n$ ) prostorové frekvence, které nám dávají celkovou informaci o drsnosti povrchu vzorku.



# Kapitola 5

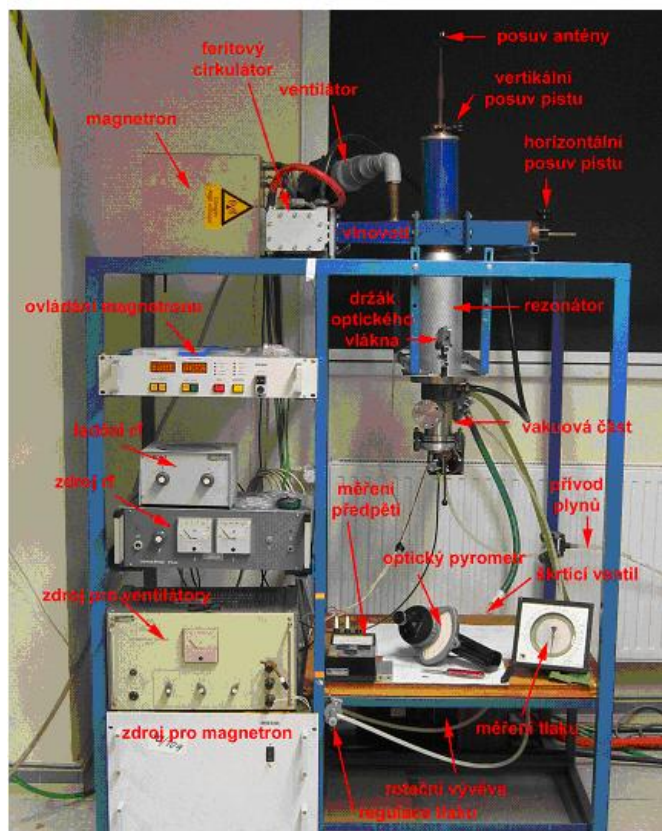
## Experiment

### 5.1 Depoziční aparatura



Obrázek 5.1: Obecný náčrt mikrovlnného plazmového reaktoru zvonovitého tvaru typu AS-TeX [1]

Vrstvy NCD byly deponovány v mikrovlnném plazmovém reaktoru zvonovitého tvaru (typ AS-TeX Bell Jar), jehož obecný náčrt je vidět na Obr. 5.1. Tento druh

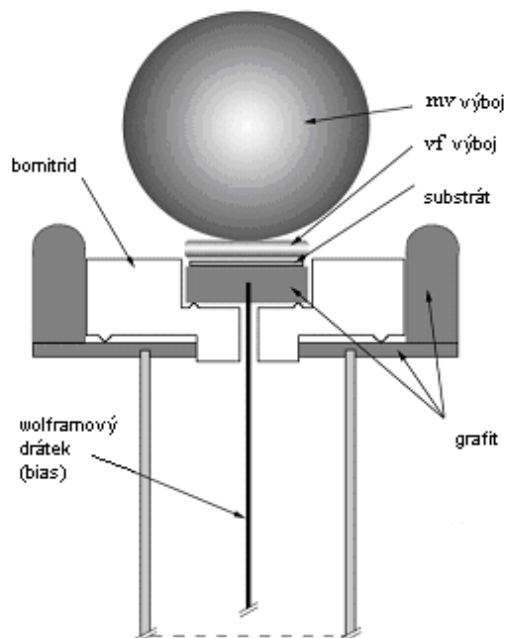


Obrázek 5.2: Depoziční aparatura

reaktoru byl poprvé sestaven roku 1987 a je specifický tím, že mikrovlnný výboj hoří pod zvonem z křemenného skla a energie je vyvazována anténou umístěnou nad tímto zvonem.

Tento typ konstrukce depoziční aparatury se stal předlohou při výrobě mikrovlnného plazmového reaktoru, který jsem používala k depozici vrstev.

Reaktor (Obr. 5.2) se skládá ze dvou základních částí [14]. První mikrovlnnou část tvoří magnetron firmy Muegge, pracující na frekvenci 2,45 GHz s maximálním výkonem 6 kW. Na zdroj navazuje ferritový cirkulátor, který odklání odražený výkon do větve s útlumovým členem, kde se odražený výkon zároveň měří. Přenos energie ze zdroje do výbojového prostoru je realizován vlnovodem tvaru obdelníku, ve kterém je buzen vid  $TE_{10}$ . Na konci vlnovodu se energie vyvazuje anténou do válcového rezonátoru o průměru 10 cm, kde se budí rezonátorový vid  $TM_{012}$ . Na stejném konci vlnovodu se mimo antény nacházejí dva přizpůsobovací členy, díky kterým lze eliminovat odražený výkon. Vlastní magnetronová hlava musí být chlazena. Chlazení je provedeno kombino-



Obrázek 5.3: Držák substrátu a rozmístění výbojů při depozici

vaně za pomoci ventilátoru a uzavřeného vodního okruhu. Spodní příruba rezonátoru je také chlazena pomocí vodního okruhu a zároveň slouží jako držák substrátu.

Zkratky TE a TM jsou pro příčné elektrické respektive magnetické vlny, které lze získat jako úplně řešení Maxwellových rovnic pro elektromagnetické vlny s vlnovou délkou řádově milimetrů až decimetrů v kartézských souřadnicích. Jednotlivá čísla u zkratk charakterizují vid (prostorové uspořádání) dané vlny.

Druhou základní částí reaktoru je vakuová část, která je tvořena křemennou baňkou umístěnou v rezonátoru, nerezovými přírubami a čerpacím systémem s rotační olejovou vývěvou. Vývěvu a čerpaný prostor spojují dvě větve. Pokud je škrtkový ventil otevřen, čerpáme plyn přímo z prostoru baňky. Při uzavření škrtkového ventilu dochází k čerpání boční větví přes jehlový ventil, kterým se při konstantním průtoku nastaví požadovaný tlak v čerpaném prostoru.

Přívod plynů je řešen pomocí nově vytvořeného vakuového labyrintu, jehož součástí jsou digitální regulátory průtoku, jimiž lze nastavit množství plynu, které pouštíme do aparatury. Z vakuového labyrintu jsou v současné době plyny vedeny pomocí nerezových a polyetylenových trubiček.

K samotné depozici dochází v křemenném zvonu umístěném v dutině rezonátoru.

Držák substrátu je do prostoru vkládán spodní přírubou (Obr. 5.3) [13]. Jeho základem je grafitový terčík, na který je umístován substrát. Okolo terčíku je grafitový prstenec, který je od terčíku izolován pomocí menšího prstence z nitridu boru. Nad vzorkem se při depozici zapaluje mikrovlnný výboj, který má tvar koule. Jeho polohu můžeme regulovat pomocí přízpusobovacích členů (pístů), které můžeme vidět na Obr. 5.2.

Pro aplikaci metody přípravy BEN je držák substrátu speciálně upraven. Vnitřní grafitový terčík slouží zároveň jako vysokofrekvenční elektroda. V depozičním prostoru hoří vysokofrekvenční kapacitně vázaný doutnavý výboj a u vysokofrekvenční elektrody se vytváří stěnová vrstva, která je důležitá pro udržení výboje. Ve vysokofrekvenčním elektrickém obvodu je oddělovací kapacita, díky čemuž nemůže v obvodu téct stejnosměrný proud. Elektrony mají mnohem větší pohyblivost než ionty, proto mnohem rychleji reagují na změny potenciálu. Jelikož obvodem nemůže téct stejnosměrný proud musí se na vysokofrekvenční elektrodě vytvořit záporné stejnosměrné předpětí, které odpuzuje elektrony. Toto předpětí se nazývá stejnosměrné samopředpětí a jeho velikost je přímo úměrná vysokofrekvenčnímu napětí na elektrodě. Toto předpětí je důležité pro získání urychlených iontů bombardujících substrát, protože tyto ionty jsou urychlovány rozdílem potenciálu plazmatu a stejnosměrného potenciálu elektrody, který se projeví v tenké stěnové vrstvě. Bombard urychlených iontů zvyšuje nukleační rychlost na povrchu substrátu a tím se urychlý celý depoziční proces.

## 5.2 Depozice vrstev

Vrstvy nanokrystalického diamantu byly deponovány na čisté leštěné křemíkové substráty (111). Velikost substrátů byla nejdříve 10x15 mm, později jsem zvolila velikost 15x15 mm. Jak již bylo řečeno, jako výchozí plyny byly používány vodík a metan. Depoziční podmínky se pohybovaly v následujících rozmezích:

- tlak v depozičním prostoru –  $p = (7,5 - 8)$  kPa
- koncentrace metanu v celkovém množství výchozího plynu –  $n_{CH_4} = (2 - 10)$  %
- teplota substrátu –  $T = (800 - 950)$  °C
- mikrovlnný výkon –  $P(mv) = (900 - 950)$  W
- zpětně odražený mikrovlnný výkon –  $P_{odr}(mv) = (10 - 50)$  W
- vysokofrekvenční výkon –  $P(vf) = 35$  W
- délka depozice –  $t = (7 - 50)$  min

Tlak v depozičním prostoru se měří analogovým manometrem s logaritmickou stupnicí (0–1000) mbar, který je připojený polyetylenovou trubičkou na jednu z přírub v depoziční aparatuře.

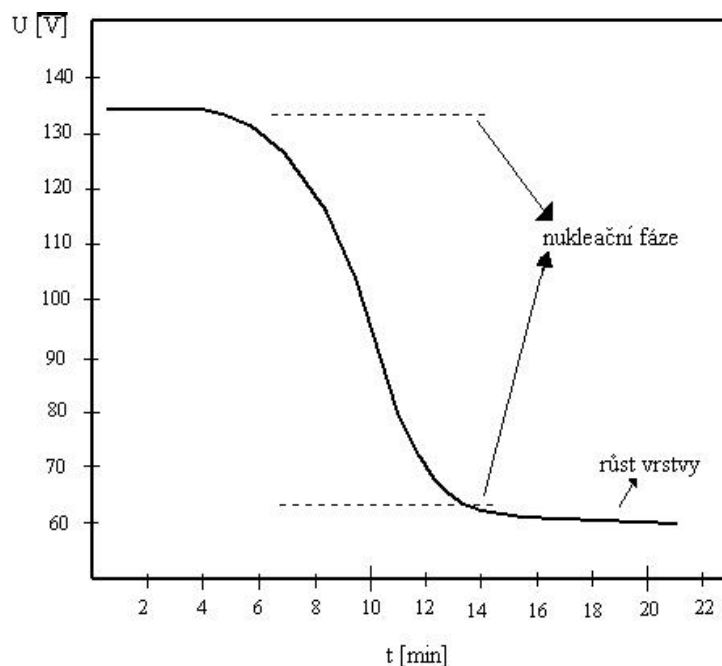
Měření teploty substrátu se provádí optickým pyrometrem s mizejícím vláknem [13]. Takto naměřená teplota je tzv. teplota černého tělesa, pro získání reálné hodnoty teploty je nutno naměřenou hodnotu přepočítat užitím emisivity měřeného povrchu. Rozdíl je plus pár desítek stupňů. Hodnoty teploty substrátu mi sloužily jako srovnávací parametr, zda depozice probíhá stále za stejných podmínek, proto mi stačila hodnota naměřené teploty. Na teplotu substrátu má největší vliv mikrovlnný výkon dodávaný do depozičního prostoru.

Jak mikrovlnný, tak vysokofrekvenční výkon se reguluje přímo na ovládacím panelu daného generátoru, kde je současně stupnice, která ukazuje aktuální hodnoty dodávaných i odražených výkonů.

Při vlastní depozici jsem vyzkoušela dva různé postupy, které budu v dalším textu označovat jako *postup A* a *postup B*. V postupu A jsem ihned po zapálení mikrovlnného výboje ve vodíku zapálila také vysokofrekvenční doutnavý výboj a vpustila metan do depozičního prostoru. Vzhledem k poloze výbojů (Obr. 5.3) jsem na všech vzorcích deponovaných tímto postupem pozorovala následující: při umístění substrátu do středu vnitřního terčíku držáku substrátu byla výsledná vrstva vždy nejtlustší uprostřed. To znamená, že nukleace vždy začínala v místě, kde byl mikrovlnný výboj nejbližší substrátu, tedy tam, kde se substrát zahřál nejdříve. Postupně docházelo k zahřátí větší části povrchu substrátu a jeho následné nukleaci. Na některých vzorcích je tento jev pozorovatelný pouhým okem, kdy jsou na výsledné vrstvě vidět interferenční barvy. Každá barva odpovídá určité tloušťce vrstvy a na vzorcích tvoří místa se stejnou barvou soustředné kružnice okolo středu substrátu.

Z důvodu nehomogenity vzorků jsem se rozhodla vyzkoušet postup B. Nejprve jsem zapálila oba výboje, po zapálení vysokofrekvenčního výboje se substrát postupně pokrýval vrstvou vysokofrekvenčního plazmatu a zahříval se. Teprve po pokrytí celého substrátu vysokofrekvenčním doutnavým výbojem a jeho zahřátím, což obvykle trvalo okolo 10 min, jsem do depozičního systému připustila metan. Tento způsob jsem zvolila proto, abych vyzkoušela, zda predehřátí substrátu nemá vliv na homogenitu vrstvy. Pokud by to tak bylo, substrát by se zahřál během doby, kdy byly zapáleny výboje a ještě nedošlo k vpuštění metanu a nukleace by mohla hned od začátku depozičního procesu probíhat na celém zahřátém povrchu substrátu.

Pomocí připojeného analogového voltmetru jsem schopna měřit závislost stejnosměrného samopředpětí na čase. Ukázka, jak by měl tento průběh přibližně vypadat je na Obr. 5.4. Čas začínám měřit v okamžiku, kdy do aparatury vpustím metan. Úvodní konstantní fáze může trvat až desítky minut a v tuto dobu je křemíkový substrát bombardován ionty z plazmatu, jedná se o inkubační dobu, po které následují další fáze nukleace povrchu popsané v podkapitole 3.1.1. Vznik vrstvy na povrchu substrátu mění jeho vlastnosti a tím se také mění hodnota měřeného stejnosměrného samopředpětí.



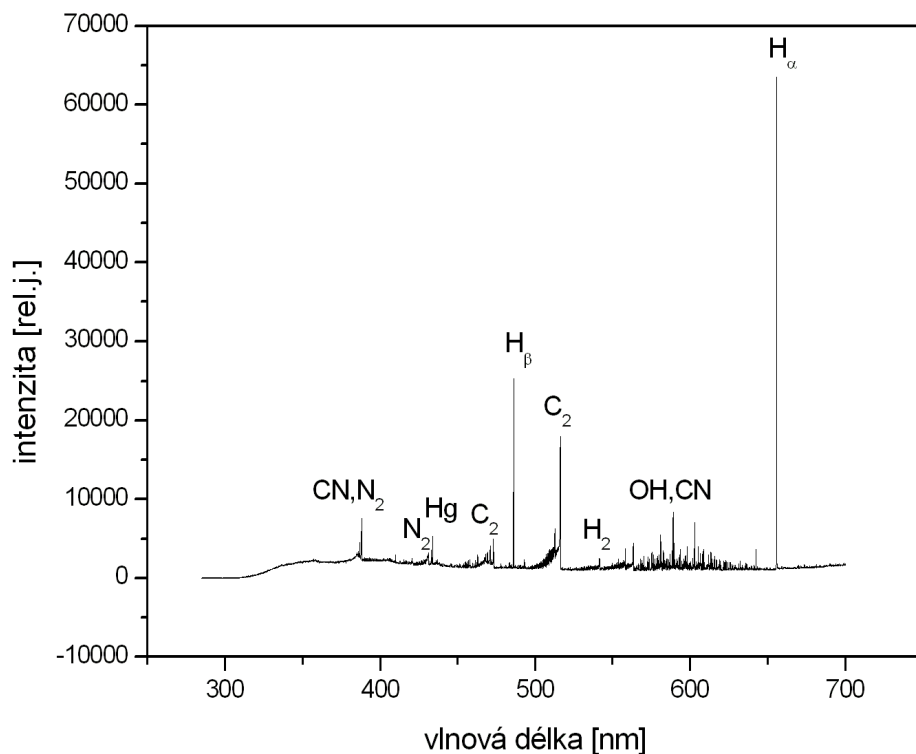
Obrázek 5.4: Závislost stejnosměrného samopředpětí na čase v průběhu depozice

Důležitá je směrnice poklesu a absolutní rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou stejnosměrného samopředpětí. Při ustálení stejnosměrného samopředpětí na konstantní hodnotu víme, že nukleační fáze na povrchu substrátu je u konce a na substrátu máme nanukleovanou vrstvu. Pokud v depozici pokračujeme dále, dochází k růstu diamantové vrstvy.

Při depozici diamantových vrstev jsem zjistila nedostatky v konstrukci aparatury. V jedné z následujících kapitol uvádím návrh na úpravu této aparatury, která by měla zajistit lepší kontrolovatelnost depozičních podmínek, lepší vakuové podmínky a růst homogennějších vrstev.

### 5.3 Diagnostika plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie

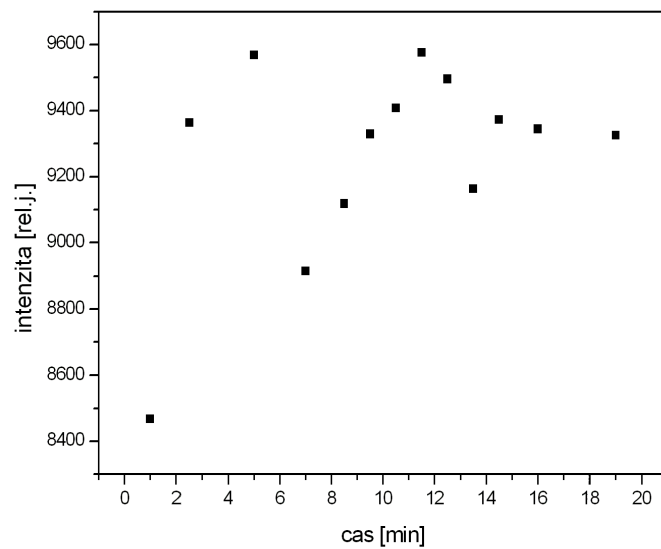
Diagnostika plazmatu měřením jeho emisního spektra patří v současné době k jednomu z nejběžnějších způsobů analýzy způsobů depozice. Pomocí optické emisní spektroskopie (OES) jsme schopni určit složení plazmatu, přítomnost různých druhů excitovaných atomů a molekul, případně jejich koncentraci a pokud se jedná o molekulová spektra, tak jsme schopni určit také vibrační a rotační teplotu, která ve většině případů aproximuje teplotu neutrálního plynu. OES se běžně používá k analýze způsobů depozice v



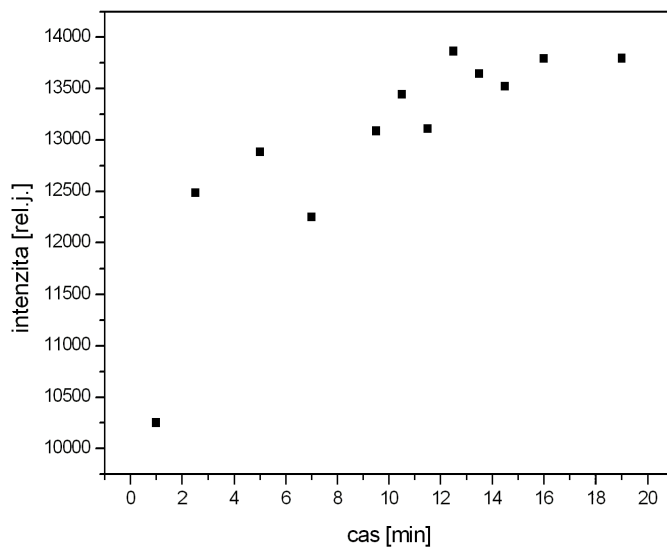
Obrázek 5.5: Přehledové spektrum mikrovlnného plazmového výboje v reaktoru zvonovitého tvaru typu ASTeX použitého k depozici vrstev. Toto spektrum bylo pořízeno při depozici vzorku při 9,4 % koncentraci metanu

mikrovlnných reaktorech a bylo zjištěno, že mezi intenzitou emisních čar  $C_2$ ,  $CH$  a  $H_\beta$  je lineární závislost [33].

Ve své práci jsem se zabývala studiem emisních spekter mikrovlnného výboje v reaktoru, který jsem použila k depozici vrstev. Emisní spektrum jsem měřila pomocí spektrometru Triax 320 od firmy HORIBA Jobin Yvon. Jako detektor se používá CCD kamera s 512x512 pixely, která je chlazená pomocí dvoustupňového Peltierova článku na teplotu zhruba  $-28\text{ }^\circ\text{C}$ . Tento spektrometr má k dispozici tři mřížky, každá umožňuje snímání spektra v určitém intervalu vlnových délek a každá má jinou rozlišovací schopnost. Mřížka s 1200 gr/mm umožňuje snímání spektra v intervalu vlnových délek (200–1000) nm, mřížka s 2400 gr/mm v intervalu (200–750) nm a mřížka s 3600 gr/mm v intervalu (200–500) nm. Přehledové spektrum mikrovlnného výboje je na Obr. (5.5). Identifikaci čar jsem provedla pomocí spektroskopického atlasu [34] a programu Spectrum Analyzer [35].

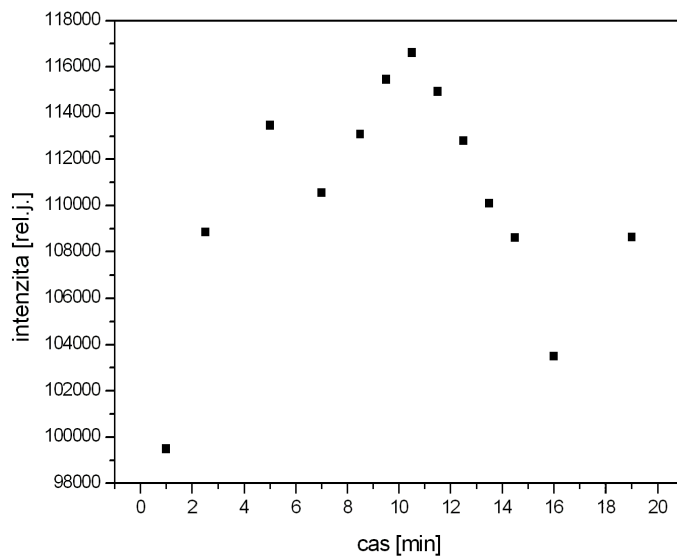


Obrázek 5.6: Graf závislosti intenzity čáry  $C_2$  na čase v průběhu depozice s integrační dobou 1 s při koncentraci metanu 9,4 %

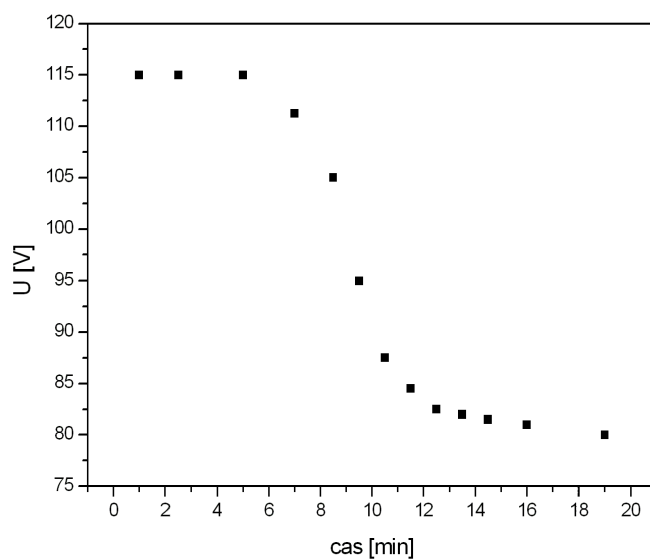


Obrázek 5.7: Graf závislosti intenzity čáry  $H_\beta$  na čase v průběhu depozice s integrační dobou 1 s při koncentraci metanu 9,4 %





Obrázek 5.8: Graf závislosti intenzity čáry  $H_{\alpha}$  na čase v průběhu depozice s integrační dobou 1 s při koncentraci metanu 9,4 %



Obrázek 5.9: Závislost stejnosměrného samopředpětí na čase v průběhu depozice, kdy byla současně měřena i OES mikrovlnného výboje

Na počítači, který je součástí spektrometru je možné nastavit měření několika emisních spekter v různých intervalech vlnových délek, které budou snímány během jednoho měření. Já jsem se rozhodla pro měření tří různých oblastí spektra, abych zjistila intenzitu čar  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  a  $C_2$  v závislosti na čase. Každá z čar byla měřena s jinou integrační dobou. V grafech na Obr. 5.6 – Obr. 5.8 jsou všechny naměřené hodnoty intenzity přepočítány na integrační dobu 1 s.

Při porovnání závislostí intenzity jednotlivých čar na čase (Obr. 5.6) – (Obr. 5.8) se závislostí stejnosměrného samopředpětí na čase (Obr. 5.9) jsem učinila tyto závěry: do pěti minut od začátku depozice roste intenzita všech měřených čar, podle grafu závislosti stejnosměrného samopředpětí na čase v této době nedochází k nukleaci povrchu substrátu. V čase 7 min, kdy došlo k poklesu stejnosměrného samopředpětí dochází také k viditelnému poklesu intenzity všech tří měřených čar. Nárůst intenzity lze pro čáry  $H_\alpha$  a  $H_\beta$  pozorovat až do času 10,5 min a pro čáru  $C_2$  do času 12,5 min. Od této chvíle již nelze pozorovat stejné změny u jednotlivých měřených čar.

Velice zajímavé je zde chování čar  $H_\alpha$  a  $H_\beta$ , kdy od času 10,5 min, tedy od chvíle, kdy na substrátu již roste souvislá vrstva, závislost intenzity na čase u čáry  $H_\alpha$  klesá, kdežto u čáry  $H_\beta$  je zhruba konstantní. Obě tyto čáry vznikají zářivou deexcitací nabuzeného atomu vodíku a liší se energií horní excitované hladiny, která je pro  $H_\alpha$  12,07 eV a pro  $H_\beta$  12,73 eV [36]. Excitovaný atom vodíku  $H^*$  může vznikat buď přímým nabuzením atomu vodíku (5.1):



nebo disociativní ionizací molekuly vodíku (5.2):



Relativní zastoupení atomů vodíku excitovaných do různých hladin, a tedy poměr intenzit  $H_\alpha$  a  $H_\beta$ , souvisí s elektronovou teplotou (nebo lépe s elektronovou rozdělovací funkcí). Není ale zřejmé, proč dochází k její změně během růstu vrstvy.

Ve své práci jsem se více zaměřila na vlastní depozici vrstev a jejich analýzu. Na studium emisních spekter a přesné vysvětlení chování jednotlivých závislostí intenzit čar v průběhu depozice bych se chtěla více zaměřit ve své dizertační práci, ve které bych ráda navázala na své dosavadní výsledky

# Kapitola 6

## Výsledky

Pro tuto diplomovou práci jsem nadeponovala celkem 62 vrstev. Vzhledem k časové náročnosti a vytíženosti jednotlivých pracovišť, kde jsou k dispozici přístroje k analýze vrstev, jsem byla nucena vybrat pouze některé vzorky, na kterých byly analýzy prováděny. Z těchto 62 vzorků jsem vyřadila ty, při jejichž depozici byly problémy s depoziční aparaturou, nebo zapalováním výbojů. Zbylé vzorky jsem rozdělila do čtyř sad, podle specifického způsobu použitého při depozici. Z těchto sad jsem vybrala jako ukázkou jen některé vzorky, jejichž výsledky analýz budu uvádět v následujícím textu.

Tuto kapitolu jsem se rozhodla rozdělit na několik částí, ve kterých bych chtěla ukázat, jaký měly depoziční podmínky a také postup depozice vliv na vlastnosti výsledné vrstvy a také, zda nukleární mechanismus popsany v teoretické části práce souhlasí s nukleárním procesem, který probíhá během depozice mých vrstev.

### 6.1 Vlastnosti vrstev v závislosti na koncentraci metanu

Vrstvy byly deponovány při pěti různých koncentracích metanu a to 2 %, 4 %, 5,9 %, 7,7 % a 9,4 %. Při analýze jsem se soustředila na vrstvy deponované při 2 % a 9,4 %. Ukázalo se, že koncentrace metanu má vliv na vlastnosti vrstev, pokud jsou deponovány postupem A, při depozici postupem B tato závislost není. První sada byla deponována postupem A a zařadila jsem do ní vzorky NCD1 – NCD6. V následující tabulce (tab. 6.1) jsou uvedeny depoziční podmínky k jednotlivým vzorkům, vysokofrekvenční výkon byl u všech použit stejný a to 35 W.

První předběžná měření ukázala, že vzorky deponované při vyšší koncentraci vykazují mnohem větší tvrdost než vzorky deponované při koncentraci nižší. Jelikož jsem tvrdší vzorky považovala za kvalitnější, vybrala jsem pro bližší zkoumání vzorky NCD5 a NCD6 a k nim na porovnání jeden vzorek z nízkou koncentrací NCD2.

Hodnoty tvrdosti a elastického modulu v závislosti na zvolené zátěži a na hloubce

vzorek	$n_{CH_4}$ [%]	$p$ [kPa]	$T$ [°C]	$P(mv)$ [W]	$P_{odr}(mv)$ [W]	$t$ [min]
NCD1	2,0	8	900	960	48	37
NCD2	2,0	7,5	850	900	45	28
NCD3	9,4	7,5	900	918	42,2	30
NCD4	9,4	7,5	800	912	51,1	18
NCD5	9,4	7,5	820	900	47,7	15
NCD6	9,4	7,5	860	900	46,8	14

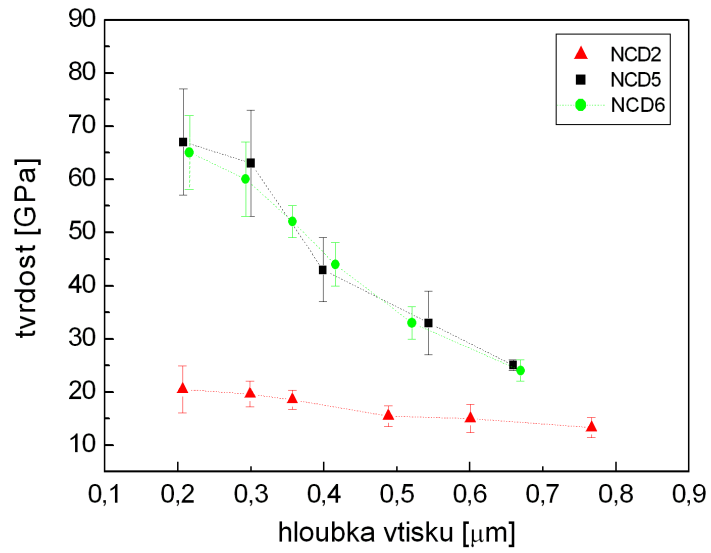
Tabulka 6.1: Depoziční podmínky vzorků první sady deponované postupem A, kdy byl do depozičního prostoru připuštěn metan ihned po zapálení mikrovlnného a vysokofrekvenčního doutnavého výboje

vtisku získané z indentačních testů jsou na Obr. 6.1 – Obr. 6.4. Z těchto grafů je vidět, že vzorky NCD5 a NCD6, které byly deponovány za stejných podmínek vykazují stejné mechanické vlastnosti a poměrně velkou tvrdost. Pro větší zátěže a větší hloubku vtisku hodnoty tvrdosti i elastického modulu klesají, což je způsobeno malou tloušťkou NCD vrstvy a tedy pro rostoucí hloubku vtisku a rostoucí zátěž se více projevuje vliv křemíkového substrátu. Nejvyšší naměřená hodnota tvrdosti vrstev obou vzorků se pohybuje mezi 65 a 70 GPa, je však možné, že i měření této hodnoty bylo ovlivněno křemíkovým substátem a skutečná hodnota tvrdosti je ještě vyšší. Stejně tak může být ovlivněna i hodnota elastického modulu, kde jeho nejvyšší naměřená hodnota byla okolo 375 GPa.

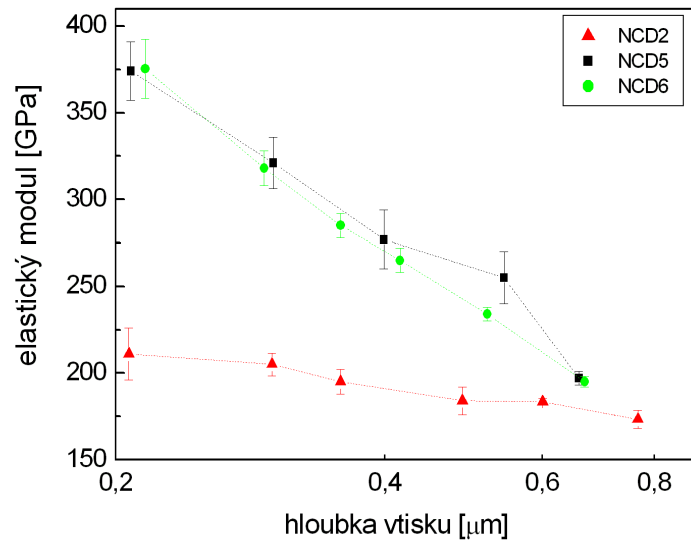
Indentačních testů bylo prováděno daleko víc (při jedné zvolené zátěži minimálně 16) a v grafech na Obr. 6.1 – Obr. 6.4 jsou uváděny jen hodnoty z vybraných měření. U vzorků NCD5 a NCD6 se hodnoty měřené na různých místech vzorku při stejné zátěži či při stejné hloubce vtisku moc nelišily, pouze na okrajích byla vrstva natolik tenká, že vliv křemíkového substrátu byl markantní během celého indentačního testu a naměřené hodnoty byly nízké i při menších zátěžích a menších hloubkách vtisku. U vzorku NCD2 byly rozdíly tvrdosti i elastického modulu na různých místech substrátu velké a byly velice ovlivněny praskáním vrstvy.

Na Obr. 6.5 a Obr. 6.6 je závislost diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorky NCD2 a NCD6. Je vidět, že u vzorku NCD2 je rozpětí naměřených křivek mnohem větší, než u vzorku NCD6. Evidentní je také odolnost vrstev jednotlivých vzorků, u vrstvy NCD2 docházelo k praskání již při velice malé hloubce vtisku a tato hloubka není u všech vtisků stejná. U vzorku NCD6 dochází k praskání vrstvy vždy při stejné hloubce vtisku. Toto praskání je způsobeno tím, že se indenter již dostal na rozhraní vrstva/substrát a jelikož křemík nemá velkou tvrdost, dochází k vlamování nadeponované vrstvy do substrátu.

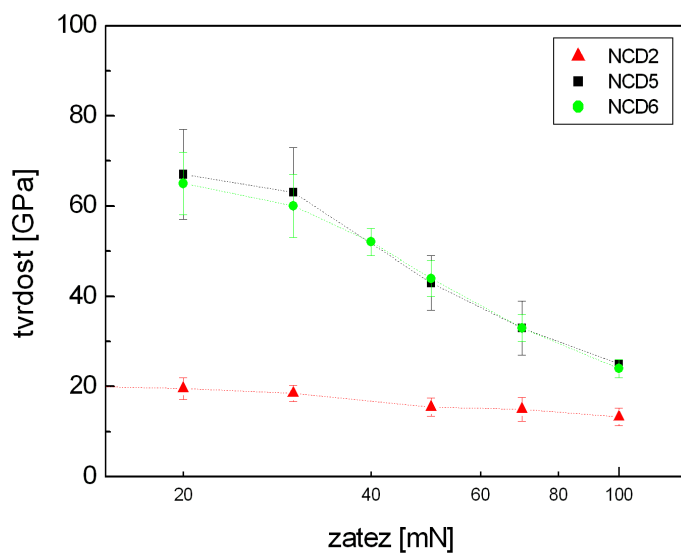
Rozdílnost vrstev je také vidět na snímcích vtisků na Obr. 6.7 a Obr. 6.8, kde při



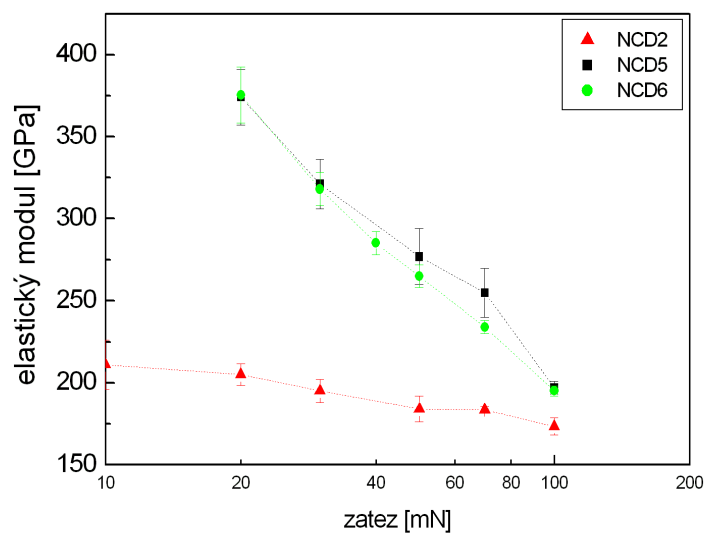
Obrázek 6.1: Graf závislosti tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorky NCD2, NCD5 a NCD6



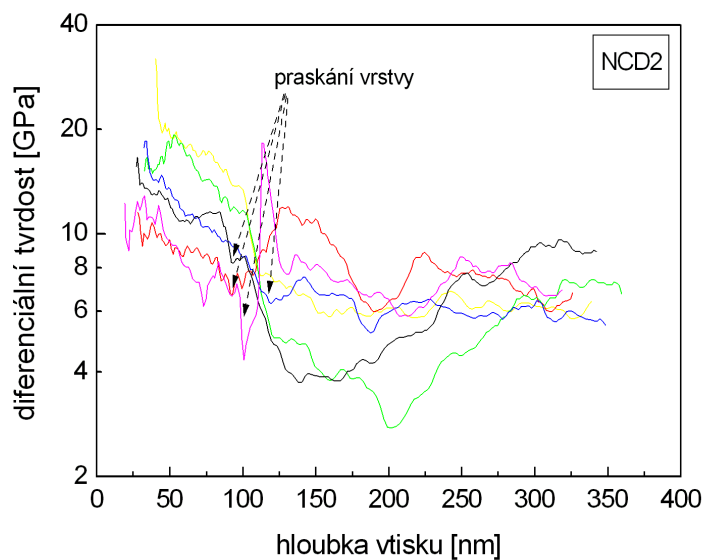
Obrázek 6.2: Graf závislosti elastického modulu na hloubce vtisku pro vzorky NCD2, NCD5 a NCD6



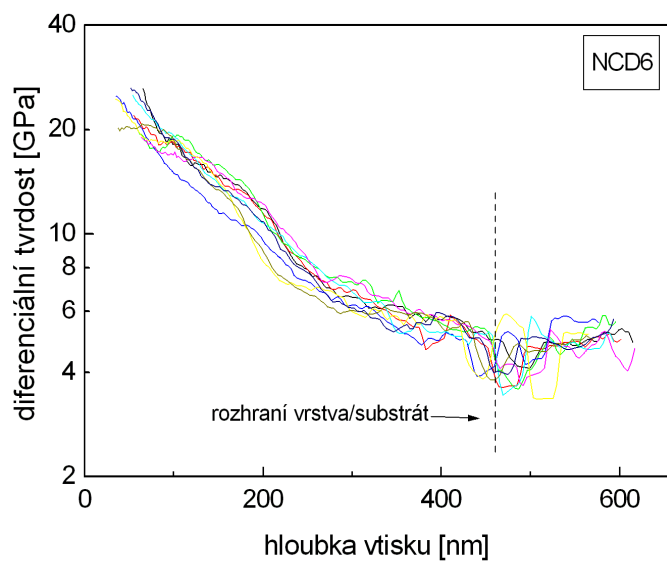
Obrázek 6.3: Graf závislosti tvrdości na zátěži pro vzorky NCD2, NCD5 a NCD6



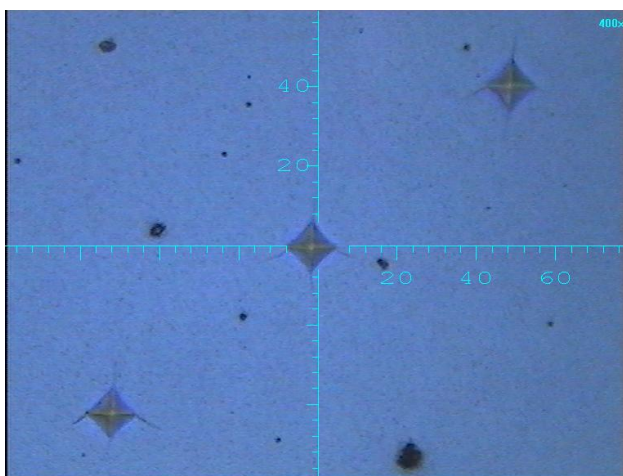
Obrázek 6.4: Graf závislosti elastického modulu na zátěži pro vzorky NCD2, NCD5 a NCD6



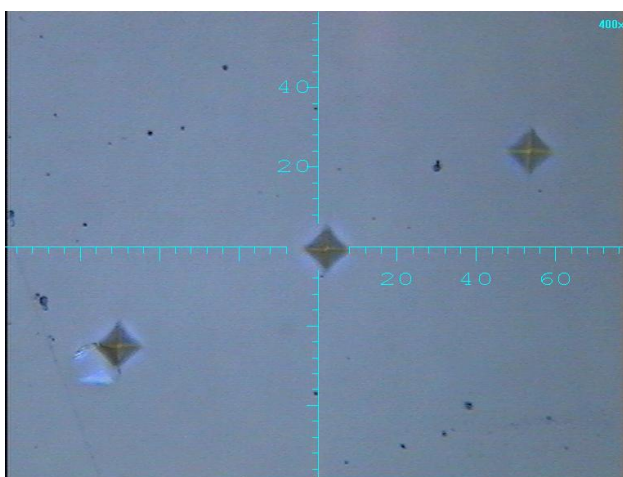
Obrázek 6.5: Graf závislosti diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorek NCD2



Obrázek 6.6: Graf závislosti diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorek NCD6



Obrázek 6.7: Snímky vtisků z indentačních testů prováděných na vzorku NCD2 při použití zátěže 1 N

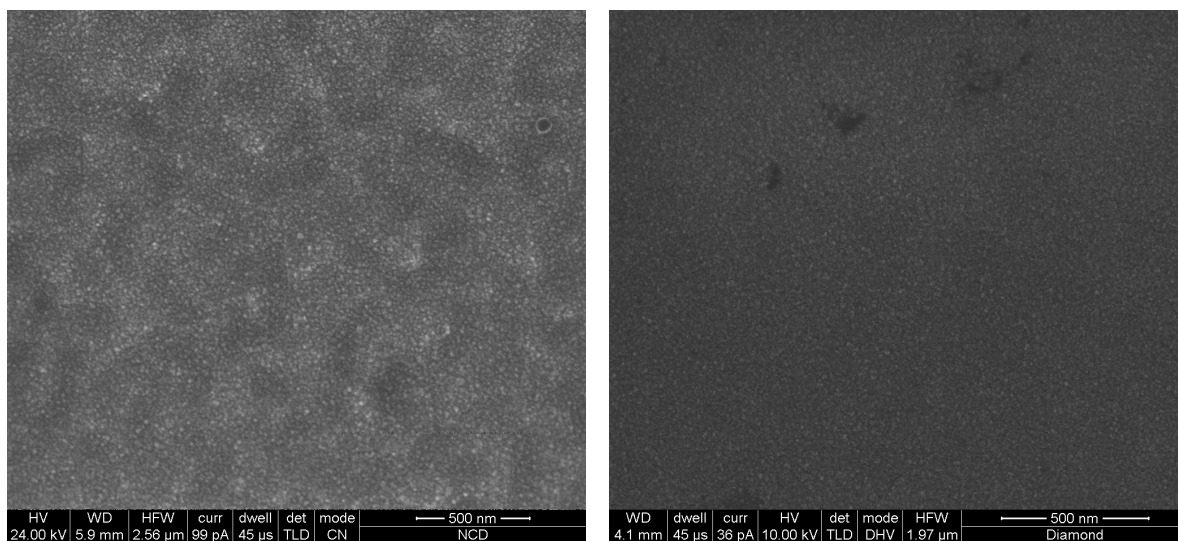


Obrázek 6.8: Snímky vtisků z indentačních testů prováděných na vzorku NCD6 při použití zátěže 1 N

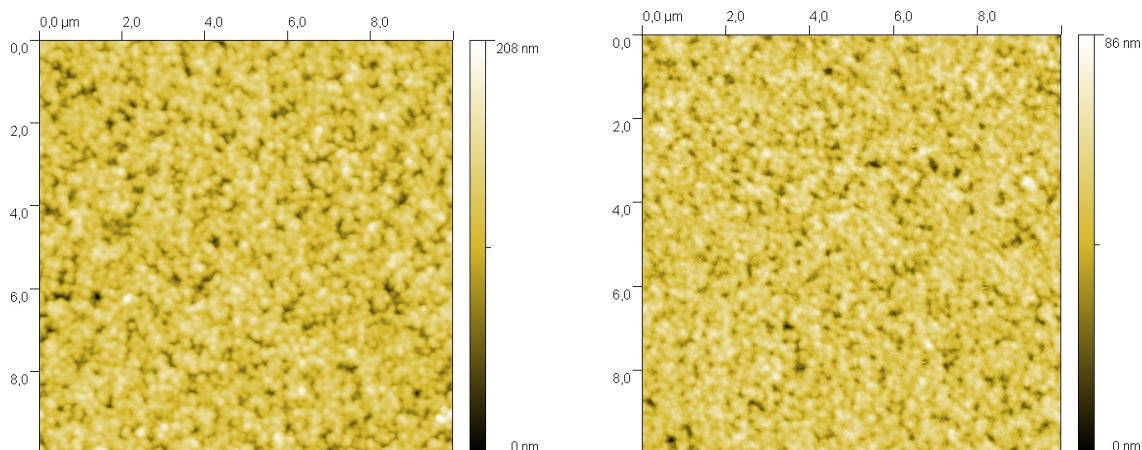
stejně zátěži 1 N dochází u vzorku NCD2 k výraznému praskání vrstvy, kdežto u vzorku NCD6 vrstva v místě vtisku nepraská, pouze na jednom z těchto vtisků došlo k odlomení vrstvy, což bylo způsobeno prolomením vrstvy do křemíkového substrátu.

I při porovnání fotek získaných pomocí elektronového mikroskopu (Obr. 6.9) a pomocí AFM (Obr. 6.10) je vidět, že vrstvy vzorku NCD2 a NCD5 nejsou stejné. Při zpracování snímků pořízených AFM lze zjistit také rms drsnost, která je pro vrstvu vzorku NCD2 21,7 nm a pro NCD5 9,1 nm a rozdělení úhlů, které je pro vzorek NCD5 na (Obr. 6.11). Z tohoto grafu je vidět, že měřená vrstva není amorfní, ale skládá se z různě orientovaných rovin, tedy se jedná o polykrystalickou vrstvu.



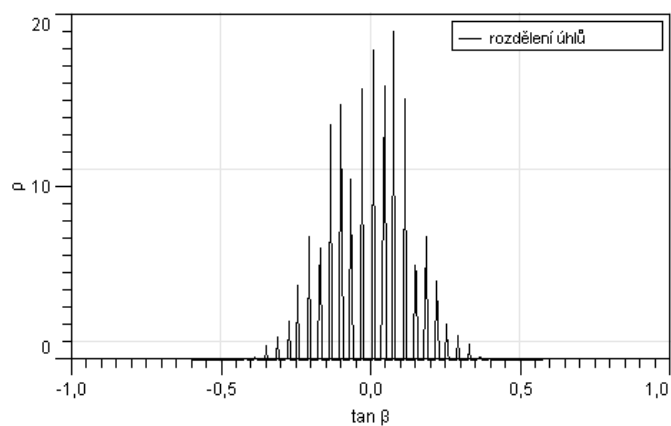


Obrázek 6.9: Snímek vrstvy na vzorku NCD2 (vlevo) a NCD5 (vpravo) pořízený elektronovým mikroskopem

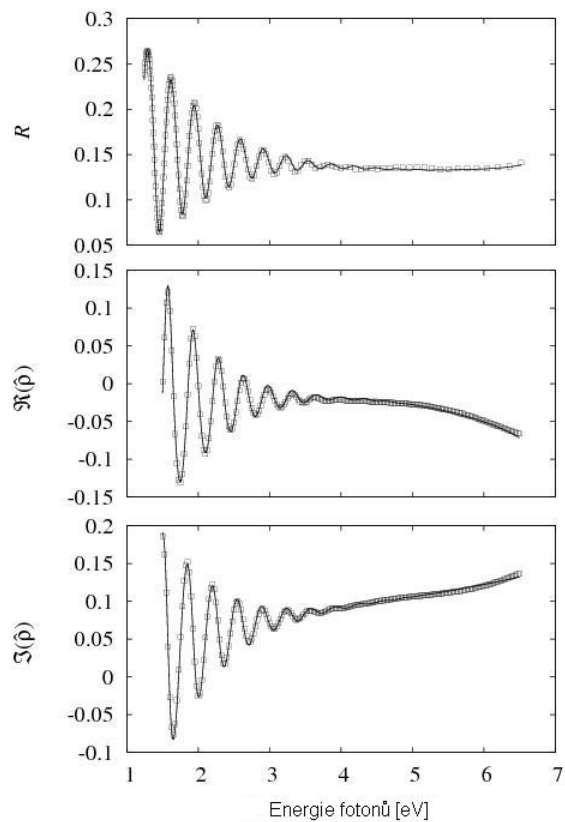


Obrázek 6.10: Snímek vrstvy na vzorku NCD2 (vlevo) a NCD5 (vpravo) pořízený mikroskopem atomárních sil. U vzorku NCD2 je rms drsnost 21,7 nm, u vzorku NCD5 je 9,1 nm

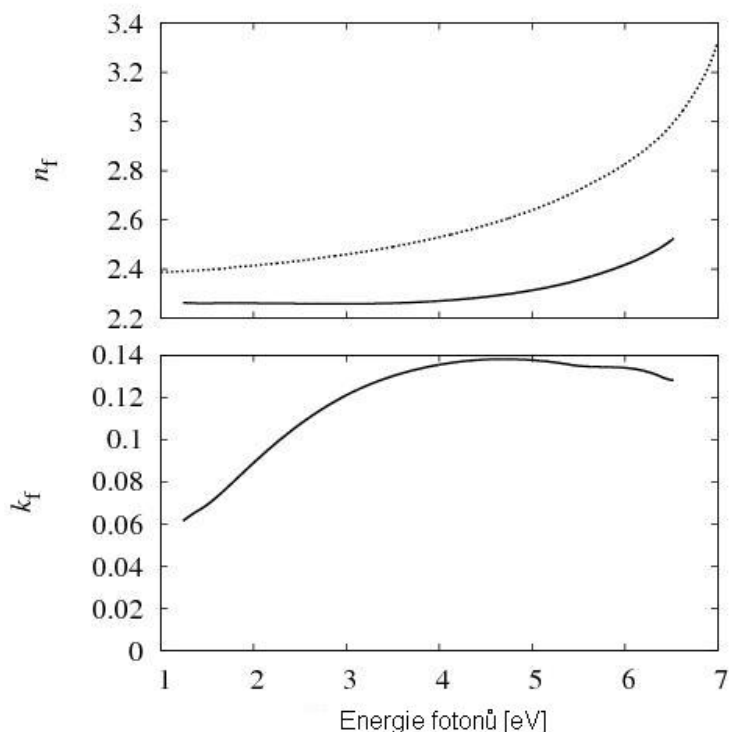
Vzorek NCD6 je jediným, na kterém byly zkoumány optické vlastnosti pomocí modelu uvedeného v podkapitole 4.4. Tloušťka nadeponované vrstvy vzorku NCD6 určena z optických měření je 937 nm, z toho je 629 nm tloušťka samotné NCD vrstvy a 308 nm je tloušťka mezivrstvy, která tvoří plynulý přechod mezi substrátem a NCD vrstvou. Drsnost pro vysoké prostorové frekvence je charakterizována parametry  $\sigma_v = 2,7$  nm a  $\tau_v = 3$  nm a pro nízké prostorové frekvence je charakterizována parametry  $\sigma_n = 7,7$  nm



Obrázek 6.11: Rozdělení úhlů získané zpracováním dat z AFM naměřených na vzorku NCD5



Obrázek 6.12: Naměřené a nafitované křivky odrazivosti a reálné a imaginární části elipsoidického poměru v závislosti na vlnové délce pro vzorek NCD6 pro úhel dopadu  $65^\circ$

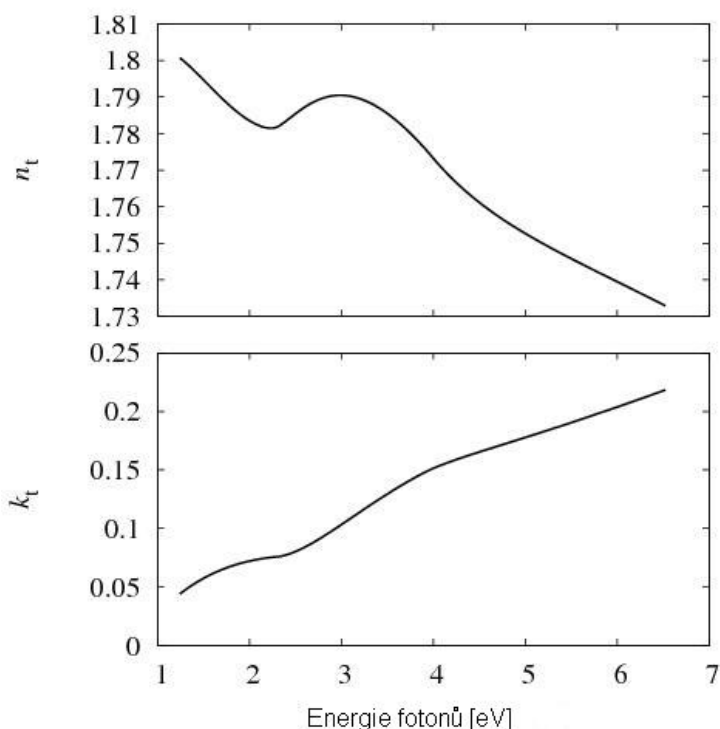


Obrázek 6.13: Grafy závislosti indexu lomu a koeficientu absorpce na vlnové délce určené z optických měření vrstvy vzorku NCD6 a křivka závislosti indexu lomu diamantu na vlnové délce (tečkovaná křivka)

a  $\tau_n = 115$  nm. Porovnáním rms drsnosti zjištěné z AFM pro vzorek NCD5, jejíž hodnota byla 9,1 nm s drsností určené pomocí optických měření u vzorku NCD6, která pro nízké prostorové frekvence vyšla 7,7 nm je vidět, že tyto dvě vrstvy nemají podobné jen mechanické vlastnosti, ale také drsnost nadeponované vrstvy.

Na Obr. 6.12 je vidět, jak se naměřené křivky odrazivosti a reálné a imaginární části elipsometrického poměru v závislosti na vlnové délce relativně dobře shodují s nafitovanou křivkou. Křivky byly měřeny pro pět různých úhlů dopadu, graf na Obr. 6.12 je uveden jako příklad, kdy byly křivky měřeny pro úhel dopadu  $65^\circ$ . Index lomu a koeficient absorpce vrstvy v závislosti na vlnové délce určené z vyhodnocení naměřených křivek je na Obr. 6.13, kde je pro srovnání i křivka indexu lomu v závislosti na vlnové délce pro diamant. Koeficient absorpce diamantu je v tomto intervalu vlnových délek téměř nulový, proto tato křivka na grafu na Obr. 6.13 není. Na Obr. 6.14 jsou křivky indexu lomu a koeficientu absorpce mezivrstvy v závislosti na vlnové délce.

Především z indentačních testů, ale také ze snímků pořízených na SEM a AFM a optických měření jsem učinila tyto závěry: vrstvy deponované při nižších koncen-



Obrázek 6.14: Grafy závislosti indexu lomu a koeficientu absorpce na vlnové délce určené z optických měření mezivrstvy vzorku NCD6

tracích, tedy při koncentraci 2% metanu v celkovém množství plynu (reprezentováno vzorkem NCD2) jsou tvořeny měkkou amorfni vrstvou, která se svými mechanickými vlastnostmi viditelně neliší od křemíkového substrátu. V této amorfni matici můžeme nalézt místa, která vykazují poměrně velkou tvrdost i vysokou hodnotu elastického modulu. Předpokládám, že tato místa jsou oblasti, kde vznikl nanokrystalický diamant.

Vrstvy deponované při vyšších koncentracích, tedy při koncentraci 9,4% metanu v celkovém množství plynu (reprezentováno vzorky NCD5 a NCD6) vykazují při stejné zátěži zhruba stejnou tvrdost i stejné hodnoty elastického modulu. Při porovnání experimentálně zjištěných závislostí indexu lomu a koeficientu absorpce v závislosti na vlnové délce s křivkami pro diamant je vidět, že vrstvy vykazují i optické vlastnosti podobné diamantu. Tyto vrstvy lze považovat za vrstvy nanokrystalického diamantu a lze říci, že jsem schopna při stejných depozičních podmínkách vytvořit reprodukovatelné vrstvy, tedy vrstvy, které mají stejné vlastnosti.

## 6.2 Vlastnosti vrstev v závislosti na předeřtání substrátu

vzorek	$n_{CH_4}$ [%]	$p$ [kPa]	$T$ [°C]	$P(mv)$ [W]	$P_{odr}(mv)$ [W]	$t$ [min]
NCD19	7,7	7,5	950	900	27,0	15
NCD20	9,4	7,5	900	900	23,4	15
NCD21	5,9	7,5	950	909	22,7	20
NCD22	4,0	7,5	930	900	19,8	20
NCD23	2,0	7,5	950	900	20,7	15
NCD24	2,0	7	940	900	16,2	43
NCD25	4,0	7,5	950	900	18,9	15
NCD26	5,9	7,5	960	900	22,5	12

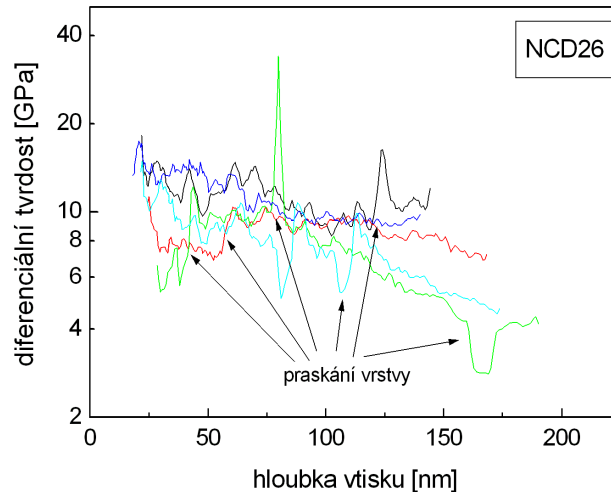
Tabulka 6.2: Depoziční podmínky vzorků druhé sady deponované postupem B, kdy byl nejprve zapálen mikrovlnný a vysokofrekvenční doutnavý výboj a po rozeřtání vzorku byl připuštěn metan

vzorek	$n_{CH_4}$ [%]	$p$ [kPa]	$T$ [°C]	$P(mv)$ [W]	$P_{odr}(mv)$ [W]	$t$ [min]
NCD39	9,4	7,5	930	906	12,6	23
NCD40	9,4	7,5	880	912	15,4	19
NCD41	7,7	8	930	900	15,5	9
NCD42	9,4	7,5	910	906	20,7	20
NCD43	9,4	7,5		906	11,8	5

Tabulka 6.3: Depoziční podmínky vzorků třetí sady deponované postupem A, kdy byl do depozičního prostoru připuštěn metan ihned po zapálení mikrovlnného a vysokofrekvenčního doutnavého výboje

V podkapitole 5.1 jsem popsala dva různé způsoby depozice označené jako postup A a postup B. Oba způsoby se lišily pouze v jednom kroku a to v momentu připuštění metanu do systému. První sada, jejíž vzorky byly prodiskutovány v předchozí podkapitole, byla deponována za podmínek, kdy byl metan připuštěn do systému ihned po zapálení obou výbojů. Ukázalo se, že při vyšších koncentracích rostou relativně tvrdé vrstvy, ovšem jak již bylo zmíněno, povrch substrátu se v důsledku rozmístění výbojů zahřívá nehomogenně, což má za následek jeho postupnou nukleaci a vznik vrstvy, jejíž tloušťka směrem od středu klesá.

Proto jsem změnila depoziční postup na postup B, kdy jsem po zapálení mikrovlnného i vysokofrekvenčního výboje počkala, než se substrát rozeřtál celý a poté jsem do de-



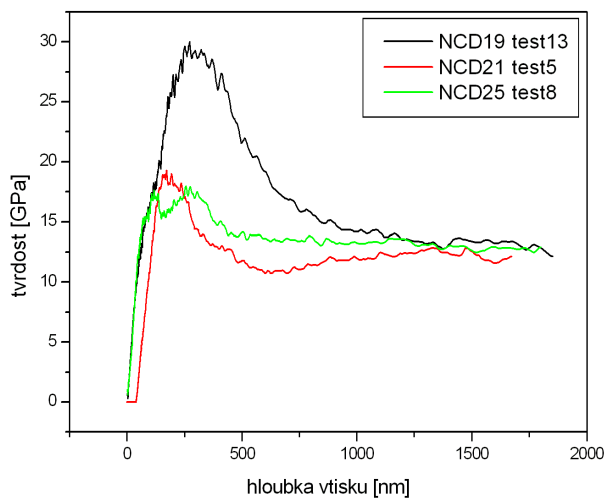
Obrázek 6.15: Graf závislosti diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorek NCD26

pozičního systému připustila požadovanou koncentraci metanu. Tento způsob jsem zvolila, abych vyzkoušela, zda bych předeřtím substrátu nenadeponovala homogennější vrstvu, která by vykazovala stejné vlastnosti jako vrstvy vzorků NCD5 a NCD6. Depozičním postupem B byla nadeponována druhá sada vzorků NCD19 – NCD26, jejichž depoziční podmínky jsou uvedeny v tab. 6.2.

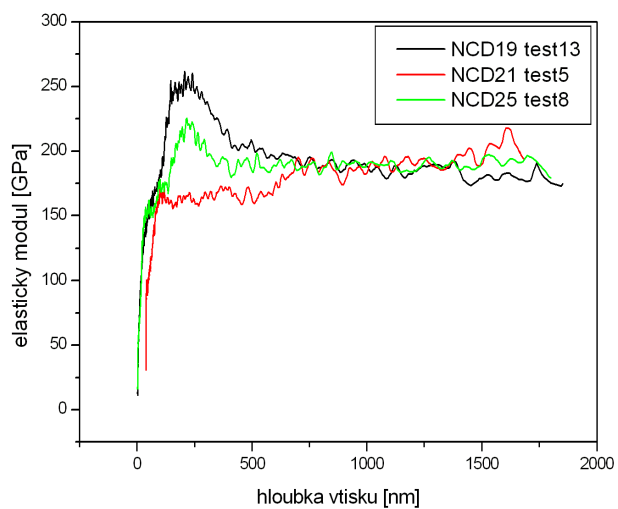
Analýza těchto vzorků pomocí vtiskového testu na přístroji FISCHERSCOPE H100 XYp nebyla realizovatelná. Při vtisku docházelo k popraskání nadeponované vrstvy a to bez ohledu na to, při jaké koncentraci metanu byla vrstva deponována. Jako ukázkou uvádím graf pro vzorek NCD26 (Obr. 6.15). Je evidentní, že praskání vrstvy mělo na měření takový vliv, že nebylo možné z těchto měření stanovit jakékoli materiálové vlastnosti. Z tohoto důvodu byl pro analýzu mechanických vlastností použit přístroj Nanoindenter XP vybavený funkcí kontinuálního měření tuhosti.

Díky této analýze se podařilo získat hodnoty tvrdosti a elastického modulu během celého zatěžovacího testu, tedy před i po prasknutí nanosené vrstvy. Na každém vzorku se provádělo okolo 15–20 testů, ale i u těchto měření docházelo k popraskání vrstvy během zatěžovacího testu téměř pokaždé. U vzorků NCD19, NCD21 a NCD25 se podařilo aspoň u některých testů naměřit relativně dobré výsledky, což bylo v případě, kdy vrstva praskala jen trochu, a proto lze alespoň zhruba pro jednotlivé vzorky odhadnout tvrdost a elastický modul vrstev. U každé křivky je vždy uvedeno číslo testu, což je pouze orientační údaj, kdyby bylo později potřeba ke křivkám zpětně dohledat data.

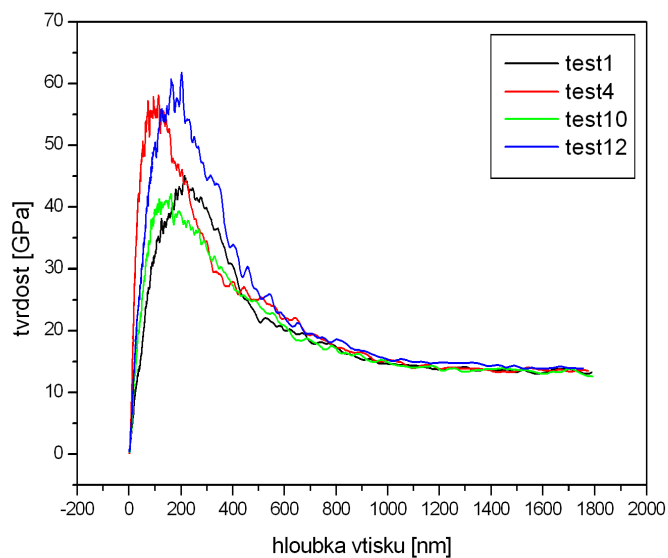
Na všech uvedených grafech jsou jasně vidět místa, kde docházelo ke zlomům. Poznat jsou tak, že na křivce vykreslující danou závislost jsou jakési skoky. Čím víc je



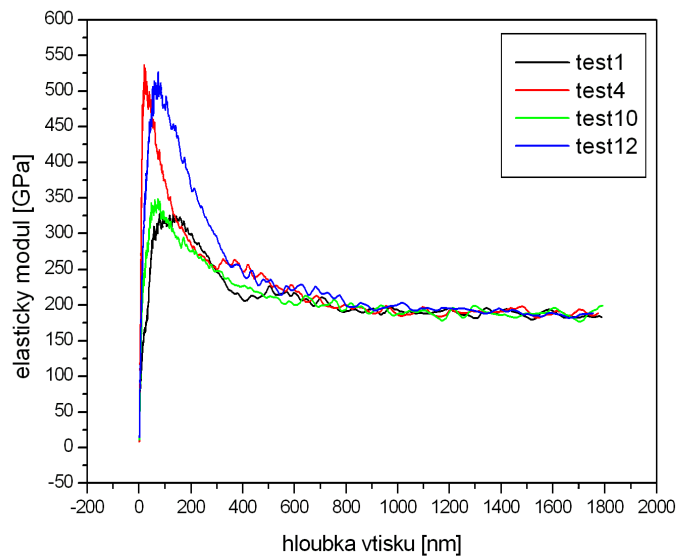
Obrázek 6.16: Grafy závislosti tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorky NCD19, NCD21 a NCD25, kdy docházelo k výraznému praskání vrstvy



Obrázek 6.17: Graf závislosti elastického modulu na hloubce vtisku pro vzorky NCD19, NCD21 a NCD25, kdy docházelo k výraznému praskání vrstvy

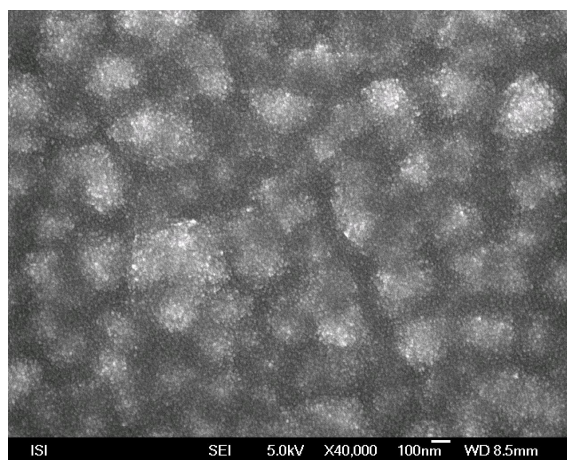
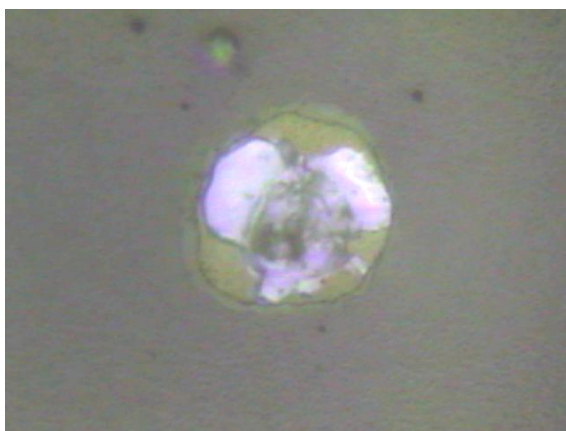


Obrázek 6.18: Grafy závislosti tvrdości na hloubce vtisku pro vzorek NCD19



Obrázek 6.19: Grafy závislosti elastického modulu na hloubce vtisku pro vzorek NCD19





Obrázek 6.20: Snímky vzorku NCD19 pořízené elektronovým mikroskopem. Vlevo snímek vtisku po indentačním testu maximální hloubka vtisku byla  $2\ \mu\text{m}$  a zvětšení je 100x, vpravo snímek vrstvy

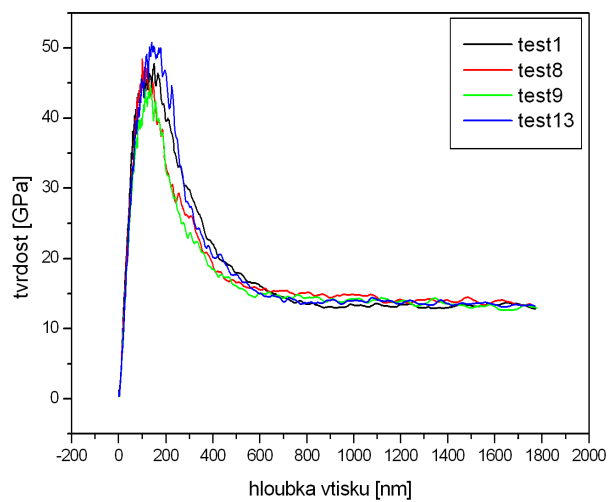
křivka zubatá, k tím více zlomům docházelo. Nejlépe jsou tyto zlomy vidět na grafech na Obr. 6.16 a Obr. 6.17, kde se v důsledku častého praskání vrstvy nedaly naměřit rozumné výsledky.

Z grafů je také vidět, že vrstvy jsou velice tenké. Oblasti, kdy hodnoty pro tvrdost klesnou na hodnotu mezi 13 až 15 GPa, prošel indentor skrz nadeponovanou vrstvu až do křemíkového substrátu. To stejné platí i u grafů pro elastický modul, kdy pro vyšší hodnoty hloubky vtisku se hodnota elastického modulu pohybuje okolo 190 GPa.

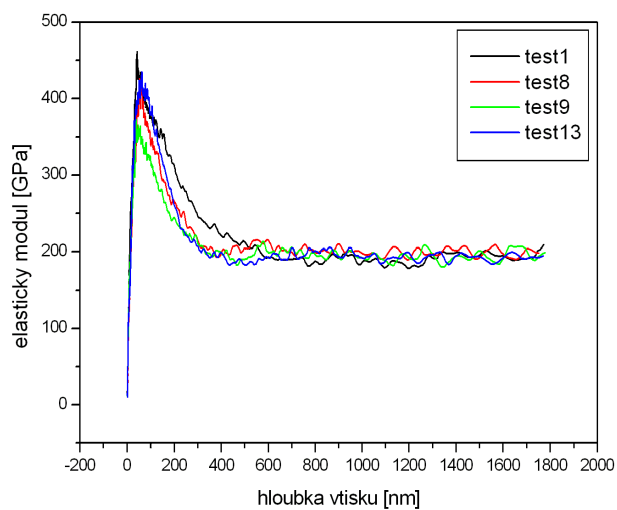
Z indentačních testů vzorku NCD19 (Obr. 6.18) a (Obr. 6.19) je evidentní, že k lámání vrstvy docházelo i při těchto měřeních a přesto se nejvyšší naměřená hodnota tvrdosti pohybuje okolo 60 GPa. Proto lze předpokládat, že pokud by nedošlo k lámání vrstvy, byla by hodnota tvrdosti ještě vyšší. To stejné lze říci pro hodnotu elastického modulu, jejíž nejvyšší naměřená hodnota je okolo 530 GPa. Na Obr. 6.20 pořízených elektronovým mikroskopem je možné vidět na levé straně fotku vtisku, kdy docházelo k výraznému odlamování vrstvy. Na pravé straně je fotka vrstvy vzorku NCD19 a je vidět, že tato vrstva je velice nehomogenní.

Z grafů pro vzorek NCD21 na Obr. 6.21 a Obr. 6.22 lze určit maximální hodnotu tvrdosti, která je zhruba 50 GPa a elastického modulu 460 GPa, ovšem i při těchto testech docházelo k lámání vrstvy. Na Obr. 6.23 je vidět snímek vrstvy pořízený elektronovým mikroskopem. Opět můžeme pozorovat značnou nehomogenitu vrstvy a vyskytují se zde i oblasti, kde vrstva není kompaktní.

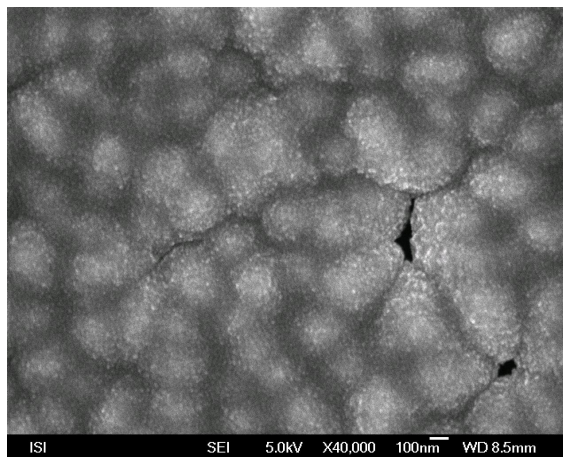
Křivky získané z indentačních testů prováděných na vzorku NCD25 jsou na Obr. 6.24 a Obr. 6.25. Stejně jako na předchozích vzorcích, i na tomto bylo možné pozorovat velkou lámavost vrstvy. Fotka nehomogenní vrstvy, na které se opět vyskytují místa, kde vrstva není zcela kompaktní je na Obr. 6.26. Maximální naměřená hodnota tvrdosti



Obrázek 6.21: Grafy závislosti tvrdości na hloubce vtisku pro vzorek NCD21



Obrázek 6.22: Grafy závislosti elastického modulu na hloubce vtisku pro vzorek NCD21



Obrázek 6.23: Snímek vzorku NCD21 pořízený elektronovým mikroskopem

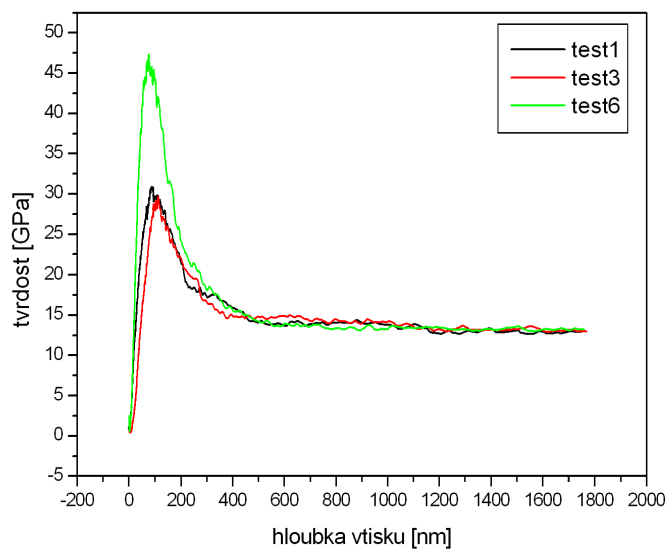
se u této vrstvy pohybovala okolo 45 GPa a pro elastický modul byla naměřena hodnota maximálně 450 GPa.

U křivek některých indentačních testů, kdy docházelo k častému lámání vrstvy, byl pozorovatelný jev, kdy tvrdost a elastický modul nabývaly hodnot nižších než má křemíkový substrát a to vždy v oblasti přechodu, mezi NCD vrstvou a křemíkovým substrátem, jak je možné vidět na Obr. 6.27.

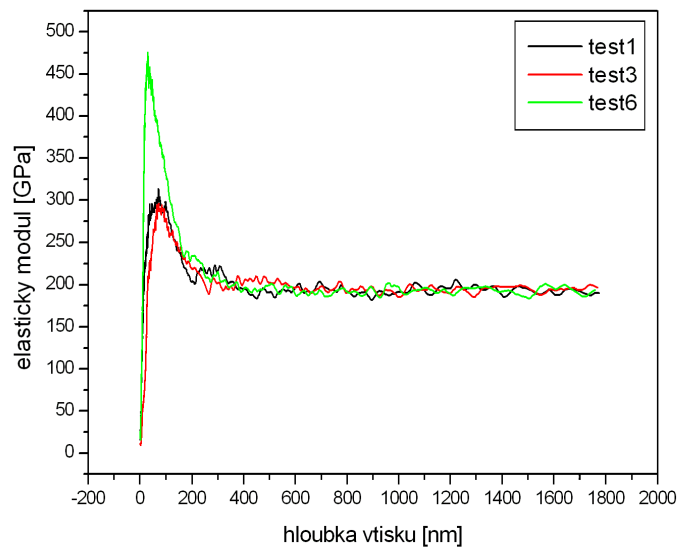
Z výsledků získaných analýzou vzorků z druhé sady a diskuzí s RNDr. Vilmou Buršíkovou, Ph.D. jsem učinila tyto závěry: mechanické vlastnosti vzorků druhé sady velice ovlivňuje mezivrstva, která vytváří přechod mezi křemíkovým substrátem a vlastní NCD vrstvou. Na vzorcích je možné nalézt místa, kde dochází pouze k malému odlamování vrstvy, ale také místa, kde jsou ve vrstvě trhliny, nebo která se lámou při prvním kontaktu s indentorem. Jak již bylo řečeno, při některých indentačních testech docházelo k poklesu tvrdosti, resp. elastického modulu pod hodnotu typickou pro křemík. Z toho lze usuzovat, že se v mezivrstvě mohou vyskytovat buď podložní oblasti s velice nízkými hodnotami tvrdosti a elastického modulu nebo vzduchové bubliny, které způsobují odlamování vrstvy a markantní pokles měřených veličin.

Vrstvy na vzorcích NCD19, NCD21 a NCD25 byly deponovány při různých koncentracích, ale výše uvedené jevy lze pozorovat u všech. Při porovnání maximálních naměřených hodnot pro tvrdost a elastický modul u jednotlivých vzorků vidíme, že s rostoucí koncentrací rostou maximální naměřené hodnoty těchto veličin.

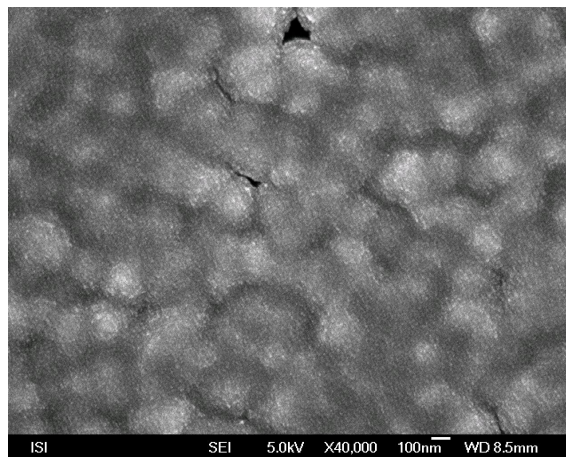
Ukázalo se, že na vlastnosti samotné vrstvy má velký vliv mezivrstva. V případě druhé sady vzorků diskutovaných v předchozím textu lze předpokládat, že vrstva je velice měkká a nekompaktní. Na nekompaktnost vrstvy usuzují z indentačních testů, kdy tvrdost, respektive elastický modul nabývaly hodnot nižších, než má křemíkový substrát právě v oblasti mezivrstvy. Lze říci, že v tomto případě dochází k průlomu vrstvy a indentor se skrz vzduchové bubliny nebo podložní oblasti (nízké hodnoty tvr-



Obrázek 6.24: Grafy závislosti tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorek NCD25



Obrázek 6.25: Grafy závislosti elastického modulu na hloubce vtisku pro vzorek NCD25



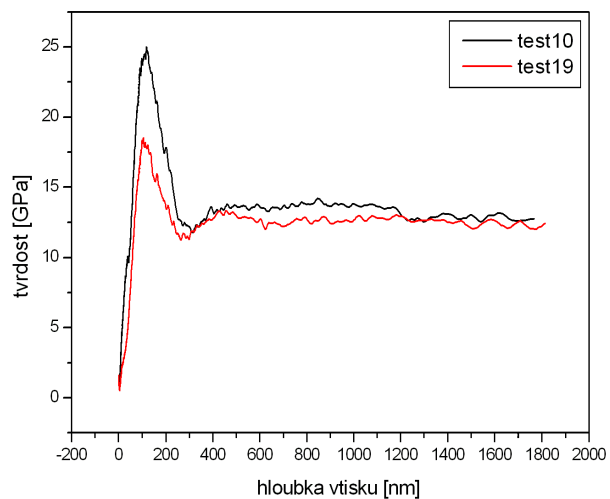
Obrázek 6.26: Snímky vzorku NCD25 pořízené elektronovým mikroskopem. Vpravo snímek vtisku po indentačním testu, maximální hloubka vtisku byla  $2\ \mu\text{m}$  a zvětšení je 100x, vlevo snímek vrstvy

dosti a elastického modulu) dostává až ke křemíkovému substrátu (Obr. 6.27). Tento jev však nebyl pozorovatelný při každém testu.

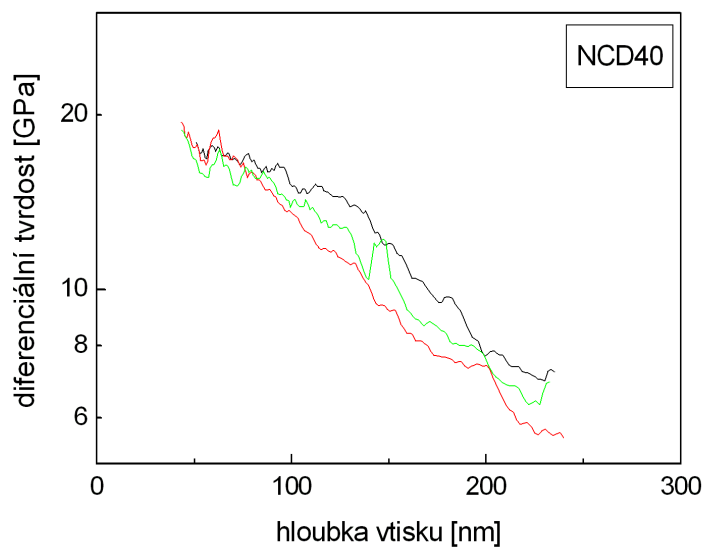
Pro ověření mých poznatků jsem nadeponovala třetí sadu vzorků postupem A. Depoziční podmínky vzorků třetí sady jsou uvedeny v tab. 6.3. Vzhledem k předchozím výsledkům jsem koncentraci metanu v celkovém množství plynu volila většinou 9,4 %, protože při analýze první sady vzorků se ukázalo, že při této koncentraci rostou kvalitnější vrstvy.

Vzorky této sady byly analyzovány jen pomocí indentačních testů, protože tato sada měla ověřit dříve získané poznatky. Jako příklad uvádím indentační testy vzorku NCD40, jehož maximální hodnota tvrdosti naměřená uprostředu vzorku, tedy v nejtlustším místě, byla okolo 70 GPa. Z grafu závislosti diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku (Obr. 6.28) je vidět, že křivky mají zhruba stejný průběh. V porovnání s grafem pro vzorek NCD6 (Obr. 6.6) je u křivek pro vzorek NCD40 větší rozptyl, což je způsobeno tím, že vrstva byla velice tenká, proto substrát hodně ovlivňoval měření.

Analýzou vzorků třetí sady jsem ověřila, že závěry, ke kterým jsem došla při porovnání první a druhé sady vzorků deponovaných různými depozičními postupy jsou správné. Vrstvy s nejlepšími vlastnostmi rostou při depozici postupem A a koncentrací metanu 9,4 %.



Obrázek 6.27: Graf závislosti tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorek NCD25, kdy došlo k poklesu hodnot v oblasti předchodu mezi vrstvou a křemíkovým substrátem



Obrázek 6.28: Graf závislosti diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorek NCD40

### 6.3 Studium jednotlivých fází depozice NCD vrstev

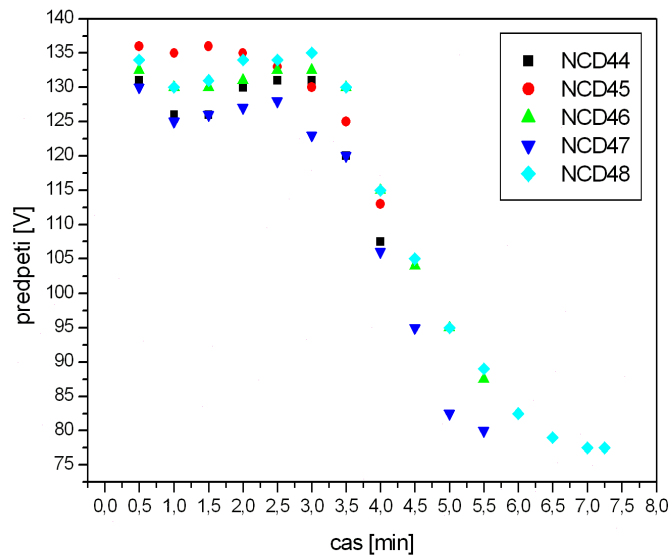
vzorek	$P(mv)$ [W]	$P_{odr}(mv)$ [W]	$t$ [min]	fáze depozičního procesu
NCD44	906	28,1	4	nukleace 1 min
NCD45	900	17,1	4	nukleace 1,5 min
NCD46	906	24,5	5,5	nukleace 2 min
NCD47	912	30,1	5,5	nukleace 3 min
NCD48	906	21,7	7,25	nukleace 4 min
NCD49	906	27,2	7,5	nukleace + 1 min růst
NCD50	906	29,0	9,5	nukleace + 3 min růst
NCD51	906	26,3	11	nukleace + 5 min růst
NCD52	906	22,7	16,5	nukleace + 10 min růst

Tabulka 6.4: Depoziční podmínky vzorků ze čtvrté sady deponované postupem A, kdy byl do depozičního prostoru připuštěn metan ihned po zapálení mikrovlnného a vysokofrekvenčního doutnavého výboje. Některé depoziční podmínky byly stejné při každé z depozic vzorků NCD44 – NCD52 a to  $n_{CH_4} = 9.4\%$ ,  $p = 7,5$  kPa a  $T = 910$  °C

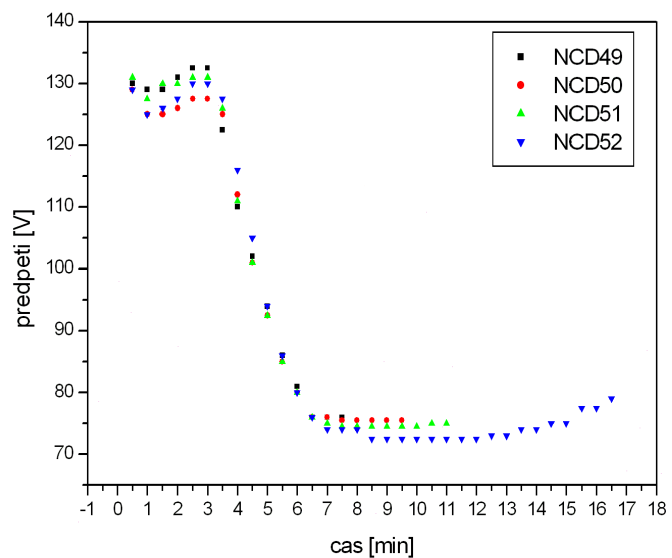
Z analýz dříve deponovaných vzorků jsem učinila závěr, že nejkvalitnější vrstvy rostou při způsobu depozice, kdy vzorek není předem zahřátý a koncentrace metanu ve výchozím plynu je 9,4 %. Proto jsem se v poslední části své práce zaměřila na studium depozice vrstev vznikajících právě za těchto podmínek. Zajímala mě především nukleační fáze depozičního procesu. Pro toto studium jsem nadeponovala čtvrtou sadu vzorků NCD44 – NCD52. Výše uvedené vzorky byly deponovány za pokud možno stejných podmínek  $n_{CH_4} = 9.4\%$ ,  $p = 7,5$  kPa a  $T = 910$  °C . V tab. 6.4 jsou uvedeny další podmínky depozice, které se pro tuto sadu vrstev lišily, tedy především doba depozice.

Mým cílem při deponování této sady vzorků bylo vytvořit řadu, kde každý vzorek bude představovat určitou fázi depozičního procesu. V podkapitole 5.2 jsem popsala způsob, jak je možné pomocí stejnosměrného samopředpětí kontrolovat, ve které fázi depozičního procesu se nacházím (Obr. 5.4). V tab. 6.4 je v posledním sloupečku vždy uveden moment, kdy jsem ukončila depozici. U vzorku NCD44 jsem depozici ukončila po jedné minutě nukleační fáze, tedy minutu po tom, co začalo klesat samopředpětí, v tab. 6.4 označeno jako "nukleace 1 min". Při depozici vzorku NCD52 jsem naopak nechala proběhnout celou nukleační fázi, což znamená, že jsem počkala, než samopředpětí klesne na konstantní hodnotu. Po jeho ustálení jsem počkala dalších 10 minut a poté depozici ukončila.

Moment, kdy jsem u jednotlivých vzorků ukončila depozici je také názorně vidět na grafech závislosti stejnosměrného samopředpětí na čase na Obr. 6.29 a Obr. 6.30. Na grafu znázorňujícím závislost stejnosměrného samopředpětí na čase pro vzorky NCD49 –



Obrázek 6.29: Graf závislosti stejnosměrného samopředpětí na čase pro vzorky NCD44–NCD48



Obrázek 6.30: Graf závislosti stejnosměrného samopředpětí na čase pro vzorky NCD49–NCD52



NCD52 na Obr. 6.30 je vidět, že depozice každého z těchto vzorků probíhala stejně rychle – nukleační fáze začínala i končila ve stejný čas, a proto lze předpokládat, že tyto vzorky tvoří chronologickou řadu reprezentující celý depoziční proces.

Na vzorcích představujících nukleační fázi depozičního procesu (NCD44–NCD48) nebylo možné realizovat indentační testy, jelikož tyto vrstvy byly velice tenké a naměřené hodnoty byly téměř okamžitě ovlivněny křemíkovým substrátem. Proto jsem pro analýzu těchto vrstev použila jen elektronový mikroskop a mikroskop atomárních sil.

První vzorek této sady NCD44 ukazuje, jak vypadá povrch křemíkového substrátu po minutové nukleaci. Na Obr. 6.31 je vidět, že na substrátu jsou pouze samostatné krystality, které vznikly na nukleačních centrech. Tyto snímky jsou pořízené ve středu substrátu, na okrajích v této fázi ještě k nukleaci nedošlo. Ze snímku pořízeného elektronovým mikroskopem je evidentní, že rozměry krystalů jsou maximálně 10 nm. Rms drsnost určená z měření na AFM je 18,8 nm.

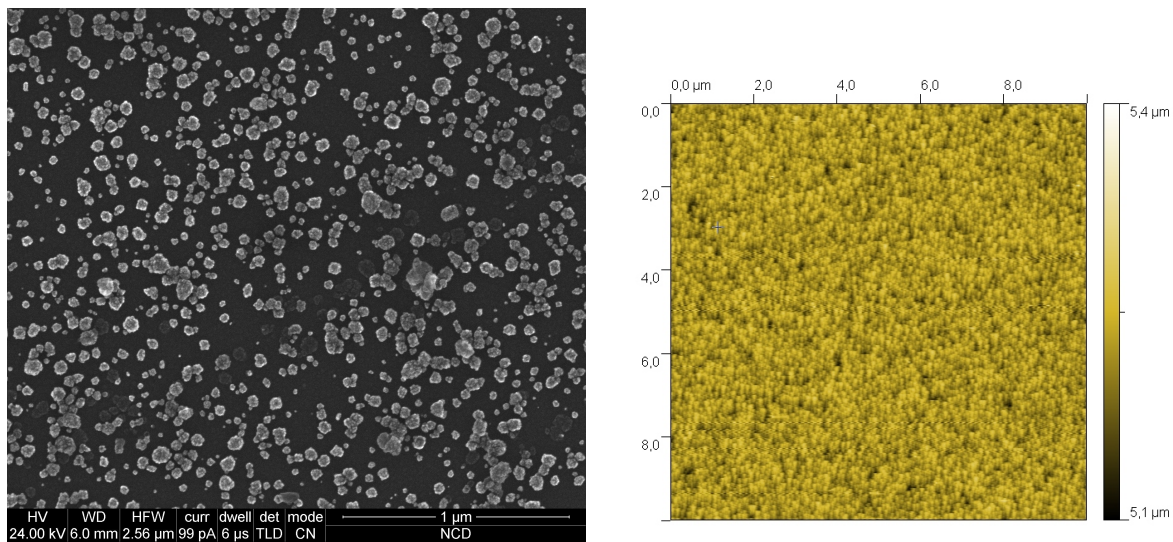
U vzorku NCD46 byl už vidět rozdíl mezi středem a okrajem substrátu, jak je vidět na snímcích na Obr. 6.32 a Obr. 6.33. Snímky z okrajových částí substrátu jsou podobné snímkům, které byly pořízeny ve středu vzorku NCD44, rms drsnost na okraji vzorku je 14,8 nm. Na snímku ze středu vzorku NCD46 je vidět, že na původně samostatných krystalitech vznikají další krystalky a dochází ke spojování sousedních krystalitů. Rms drsnost je ve středu téměř stejná, jako na okraji, a to 14,7 nm.

Na vzorku NCD48 byly opět pořízeny snímky ve středu a na okraji vzorku (Obr. 6.34) a (Obr. 6.35) a obdobně jako u vzorků NCD44 a NCD46 můžeme pozorovat, jak s přibývajícím časem pokračovala nukleace povrchu substrátu. Rms drsnost ve středu vzorku byla 19,6 nm. Snímek z okraje vzorku NCD48 je velice podobný snímku ze středu vzorku NCD46. Na okraji, kde při nukleaci ve druhé minutě (NCD46) byly oddělené krystality dochází ve čtvrté minutě k jejich postupnému spojování. Ve středu vzorku NCD48 je již souvislá vrstva nanokrystalického diamantu.

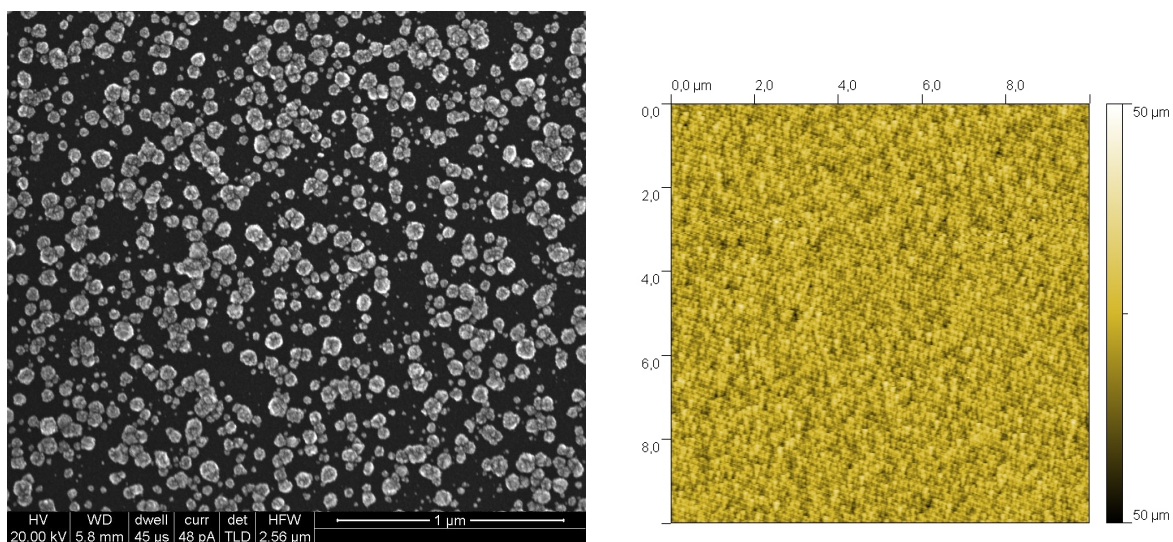
Při depozici dalšího vzorku se ukázalo, že ve čtvrté minutě nukleace se přestává předpětí měnit a tudíž nukleační fáze končí a začíná druhá fáze depozičního procesu – růst souvislé vrstvy. Jak vypadá vrstva po deseti minutách růstu je vidět na Obr. 6.36, rms drsnost stanovená z měření na AFM je 11,6 nm.

Vzorky reprezentující fázi růstu depozičního procesu NCD49–NCD52 již byly pokryty dostatečně tlustou vrstvou, aby na nich bylo možné provést také indentační testy. Závislost tuhosti a elastického modulu na relativní hloubce vtisku jsou na Obr. 6.37 a Obr. 6.38. Na Obr. 6.39 je vidět závislost diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku naměřená pro vzorek NCD51. Při porovnání tohoto grafu s grafem pro vzorek NCD6 (Obr. 6.6) je vidět, že dochází ke stejnému jevu. K praskání vrstvy dochází až když se indenter dostane na rozhraní vrstva/substrát.

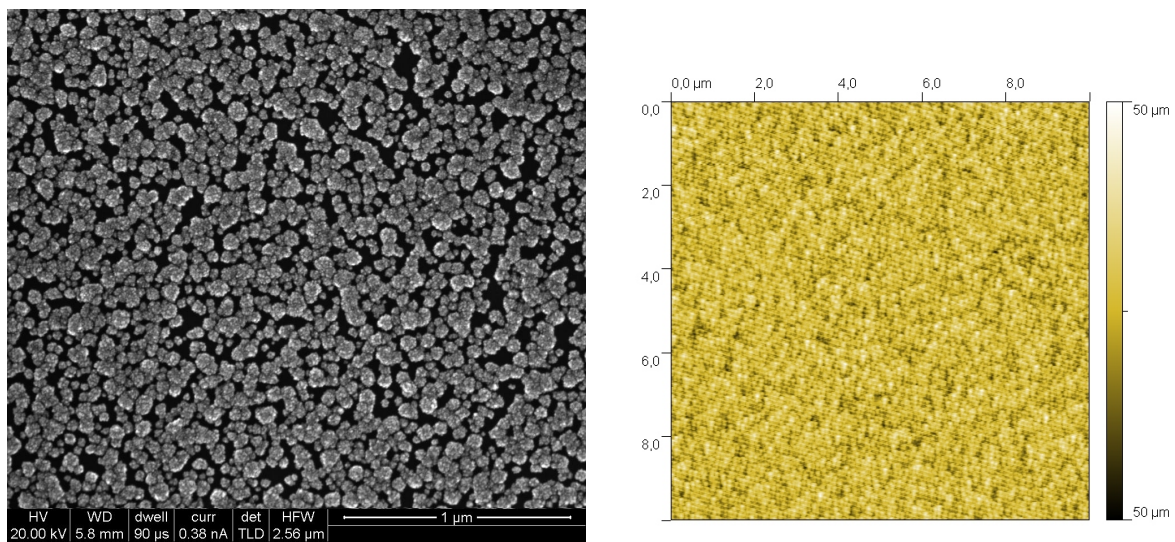
V této kapitole se mi podařilo ověřit, že nukleační mechanismus popsáný v podkapitole 3.1.1 probíhá stejným způsobem při depozici vrstev v mikrovlnném plazmovém reaktoru zvonovitého tvaru typu ASTeX.



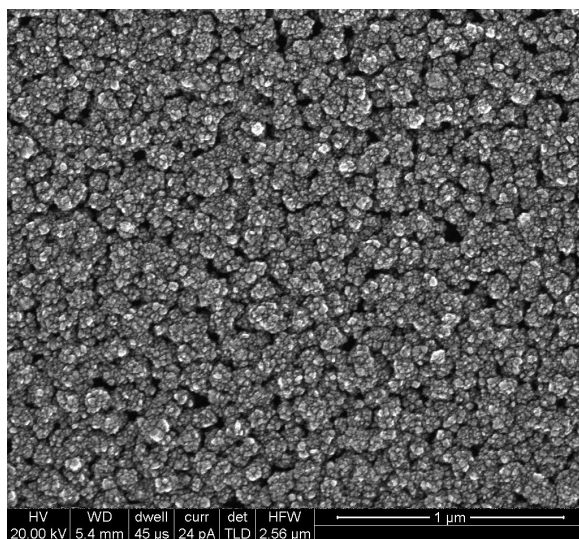
Obrázek 6.31: Snímky vzorku NCD44. Vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z AFM



Obrázek 6.32: Snímky vzorku NCD46 na okraji vzorku. Vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z AFM

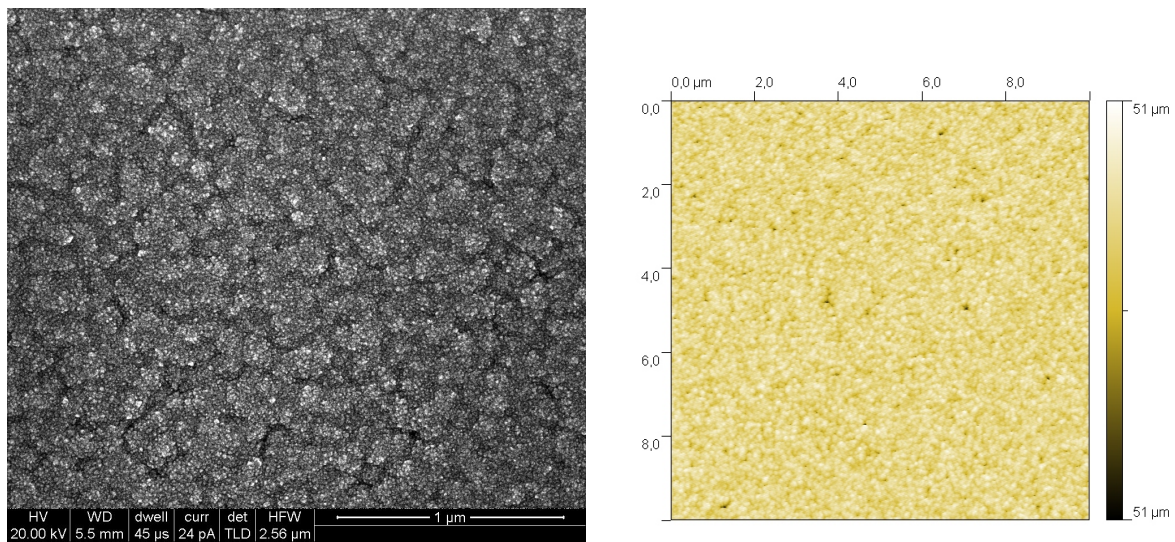


Obrázek 6.33: Snímky vzorku NCD46 ve středu vzorku. Vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z AFM

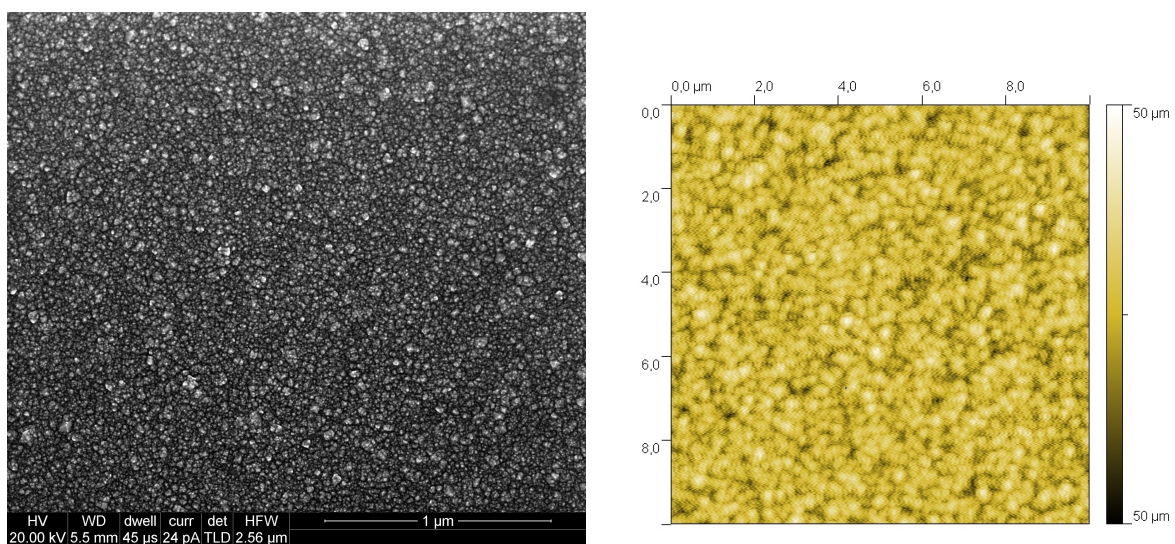


Obrázek 6.34: Snímek vzorku NCD48 na okraji vzorku pořízený elektronovým mikroskopem

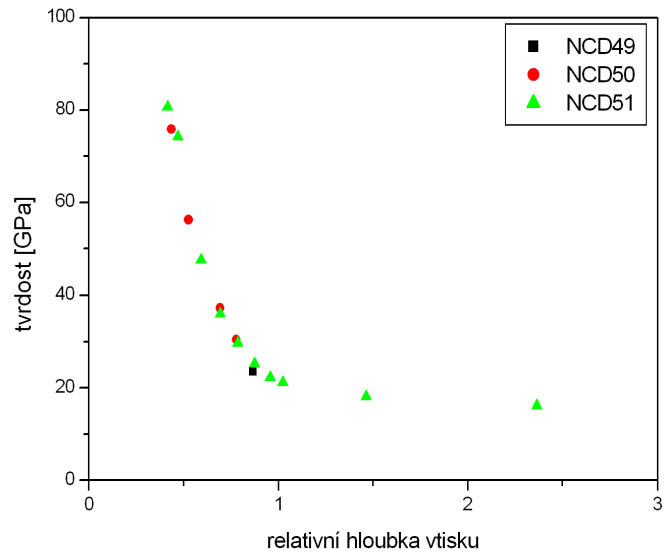




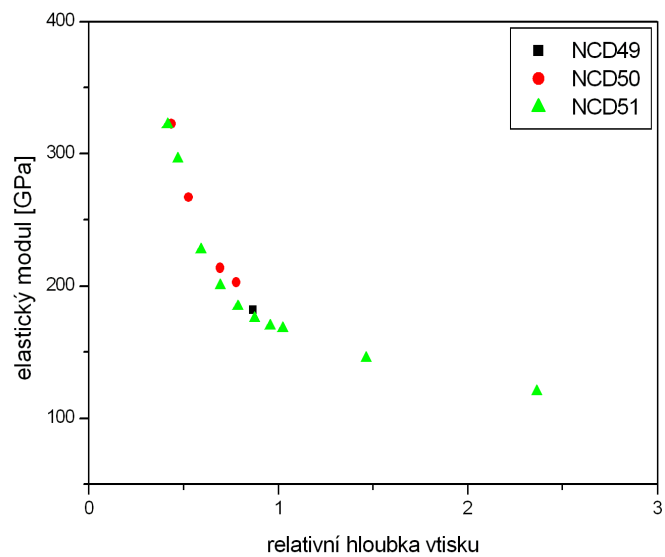
Obrázek 6.35: Snímky vzorku NCD48 ve středu vzorku. Vlevo snímek ze SEM, vpravo snímek z AFM



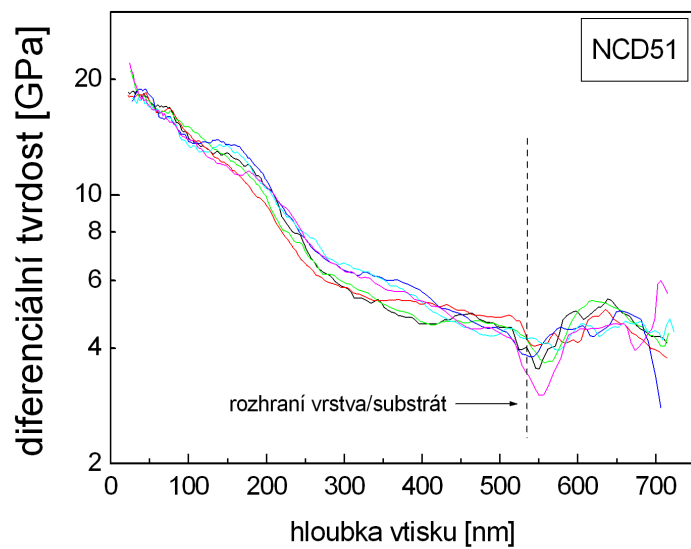
Obrázek 6.36: Snímky vzorku NCD52. Vpravo snímek ze SEM, vlevo snímek z AFM



Obrázek 6.37: Graf závislosti tvrdosti na relativní hloubce vtisku pro vzorky NCD49, NCD50 a NCD51



Obrázek 6.38: Graf závislosti elastického modulu na relativní hloubce vtisku pro vzorky NCD49, NCD50 a NCD51



Obrázek 6.39: Graf závislosti diferenciální tvrdosti na hloubce vtisku pro vzorek NCD51

# Kapitola 7

## Návrh úpravy depoziční aparatury

Depoziční aparatura byla konstruována na Ústavu fyzikální elektroniky zhruba před sedmi lety. V současné době jsme schopni provádět úspěšné depozice vrstev, ovšem vylepšení aparatury by s sebou jistě přineslo zlepšení kvality depozičního procesu a re-produkovatelnosti vrstev.

Nejedná se pouze o samotnou rekonstrukci depoziční aparatury, ale také o změnu měření některých depozičních podmínek, v první řadě teploty substrátu. Teplota substrátu je, jak již bylo řečeno, měřena pomocí optického pyrometru s mizejícím vláknem. Bylo vyzkoušeno, že tento údaj se při měření stejné teploty různými osobami mění v rozmezí zhruba  $\pm 30C$  a také při měření stejnou osobou se mění v závislosti na momentální únavě očí. Proto navrhuji zajistit měření teploty digitální formou, tedy pomocí digitálního pyrometru.

Také měření tlaku pomocí analogového manometru není zcela přesné. Tímto přístrojem nejsme schopni naměřit natékání vzduchu netěsnostmi v aparatuře, protože tak malé změny tlaku není schopen detekovat. Měření tlaku lze zlepšit zakoupením kapacitní měrky, díky které by bylo možné detekovat jak malé tlaky měřené při kontrole natékání, tak tlaky používané při depozici.

Rekonstrukci depoziční aparatury bych rozdělila do dvou fází. V první, která se již realizuje, dojde k výměně všech polyetylenových a skleněných trubiček, které jsou součástí vakuové části aparatury, za nerezové. Předpokládám, že nerezové trubičky, které budou zasahovat do depozičního prostoru ovlivní výboj, ale pomocí regulačních pístů lze najít znovu jeho optimální polohu. Již je také zakoupena kapacitní měrka, která umožní přesnější měření tlaku.

Druhá fáze bude většího rozsahu. V současné době ještě není zpracovaný přesný návrh, co všechno by měla tato rekonstrukce obsahovat. Tímto problémem bych se chtěla zabývat ve své dizertační práci, kterou bych ráda navázala na své dosavadní výsledky. Je jisté, že se bude v první řadě jednat o návrh a výrobu nového držáku substrátu, který by měl obsahovat křemenné okénko, skrz které bychom mohli měřit teplotu pomocí digitálního pyrometru. Toto řešení navrhuji z důvodu, že digitální pyrometr, který je v

tuto chvíli k dispozici, musí být namířen kolmo na substrát, nebo vychýlen maximálně o pět stupňů. Dále by na novém držáku substrátu měla být možnost připojení osciloskopu, díky kterému bychom mohli lépe studovat procesy probíhající uvnitř depozičního prostoru.

Současné polohy výbojů nad substrátem (Obr. 5.3) způsobují velkou nehomogenitu výsledné vrstvy. Rekonstrukce by proto měla zahrnovat i zlepšení rozložení výbojů nad substrátem. Přesnější realizací jsem se zatím nezabývala. Jedna z možností je, aby se mikrovlnný výboj posunul více nad držák substrátu, tím by se zvýšila homogenita ohřevu substrátu a tedy i homogenita vznikající vrstvy.

Největší výhodou této aparatury je využití záporného předpětí ke zvýšení nukleační rychlosti substrátu a je samozřejmé, že při dalších úpravách aparatury bude tento způsob nukleace zachován.



# Kapitola 8

## Závěr

Kombinací nukleace metodou BEN a metodou plazmochemické depozice z plynné fáze jsem připravila sady krystalických diamantových vrstev v mikrovlnném plazmovém reaktoru zvonovitého tvaru typu ASTeX. Podařilo se mi nalézt reprodukovatelný depoziční postup a depoziční podmínky, při kterých vznikají nanokrystalické diamantové vrstvy, které mají mechanické i optické vlastnosti podobné diamantu. Analýzou vrstev deponovaných dvěma různými způsoby (postup A a postup B) jsem došla k několika zajímavým závěrům.

Při depozici vrstev postupem A, kdy byl metan do depozičního prostoru vpuštěn ihned po zapálení mikrovlnného i vysokofrekvenčního doutnavého výboje, vykazovaly vrstvy různé mechanické vlastnosti v závislosti na koncentraci metanu. Vrstvy deponované při 2% koncentraci byly tvořeny vrstvou amorfního uhlíku, ve které jsou krystaly nanokrystalického diamantu. Naopak vrstvy deponované při koncentraci 9,4% byly tvořeny vrstvou nanokrystalického diamantu. Maximální naměřená hodnota tvrdosti těchto vrstev se pohybovala mezi 65 až 70 GPa. Díky malé tloušťce vrstev je však možné, že i tato hodnota byla ovlivněna křemíkovým substrátem a že skutečná hodnota tvrdosti vrstev je ještě vyšší. Totéž lze říci i u naměřeného elastického modulu, jehož nejvyšší hodnota u vzorků deponovaných při 9,4% koncentraci byla okolo 375 GPa. Na jednom z těchto vzorků byly také určeny optické parametry vrstvy (indexu lomu a koeficientu absorpce), které dobře odpovídají optickým parametrům diamantu. Drsnost těchto vzorků určená z optických měření a ze zpracovaných dat naměřených na AFM se pohybovala v rozmezí od 8 do 9 nm.

Při depozici postupem B byl nejprve ve vodíku zapálen mikrovlnný a vysokofrekvenční doutnavý výboj a teprve po ohřátí substrátu byl připuštěn metan. Vrstvy deponované tímto postupem vykazovaly stejné mechanické vlastnosti bez ohledu na rozdílné koncentrace metanu. U těchto vrstev bylo však obtížné určit tvrdost a elastický modul, protože během vtiskové zkoušky velice praskaly. Pokud se podařilo udělat indentační test na místě, které praskalo jen málo, byla naměřená tvrdost až 60 GPa a elastický modul až 530 GPa.

U všech vzorků byla pozorována existence mezivrstvy, která tvoří přechod mezi křemíkovým substrátem a vrstvou. Analýzou vzorků bylo prokázáno, že mezivrstva má velký vliv na vlastnosti samotné vrstvy. U vzorků deponovaných postupem A tvoří kompaktní mezivrstva plynulý přechod mezi vrstvou a substrátem, naopak u vzorků deponovaných postupem B je možné při indentačních testech narazit na místa, kde v oblasti mezivrstvy dochází k výraznému poklesu tvrdosti a elastického modulu až pod hodnoty typické pro křemík. Proto předpokládáme, že u vzorků deponovaných postupem B jsou v mezivrstvě buď vzduchové bubliny nebo oblasti s velice nízkými hodnotami tvrdosti a elastického modulu.

V práci jsem se dále zaměřila na vrstvy deponované postupem A při koncentraci 9,4% a studovala jsem jednotlivé fáze depozičního procesu. Zjistila jsem, že model nukleační fáze depozičního procesu popsany v literatuře velice dobře odpovídá nukleačnímu procesu probíhajícímu během depozice vrstev.

Na závěr práce uvádím návrh na úpravu depoziční aparatury, která by měla vést k zlepšení kvality depozičního procesu a reprodukovatelnosti vrstev. Tuto rekonstrukci bych ráda realizovala v rámci své dizertační práce, kterou bych chtěla navázat na dosavadní výsledky.

# Literatura

- [1] J. Asmussen, D. K. Reinhard: *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc., 2002
- [2] B. V. Derjaguin, D. B. Fedoseev: The synthesis of diamond of low pressure. *Sci. Am* 233:102-109, 1975
- [3] P. K. Bachmann, W. v. Enkevort: Diamond deposition technologies. *Diamond Relat. Mater.* 1, 1021 (1992)
- [4] W. Kulisch: *Deposition of Diamond-like Superhard Materials*. Springer Tracts in Modern Physics
- [5] B. R. Stoner, B. E. Williams, S. D. Wolter, K. Nishimura, J. T. Glass: *n-Situ Growth Rate Measurement and Nucleation Enhancement for Microwave Plasma CVD of Diamond*. *J. Mater. Res* 7:267, 1992
- [6] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba: Homogeneous Nucleation of Diamond Powder in the Gas Phase. *J. Appl. Phys.* 66:396, 1989
- [7] M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K. E. Spear, R. Koba: Induced Nucleation of Diamond Powder. *Appl. Phys. Lett.* 59:546, 1991
- [8] W. Howard, D. Huang, J. Yuan, M. Frenklach, K. E. Spear, R. Koba, A. W. Phelps: Synthesis of Diamond Powder in Acetylene-Oxygen Plasma. *J. Appl. Phys.* 68:1247, 1990
- [9] S. Mitura: Nucleation of diamond powder particles in an RF methane plasma. *J. Cryst. Growth* 80:417, 1987
- [10] B. V. Spitzyn, B. V. Derjaguin. In: L. L. Bouilov, ed. *Problems of Physics and Technology of Wide-Gap Semiconductors*. Leningrad: Akad. Nauk SSSR, 1979, p. 22
- [11] B. V. Spitzyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin: Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. *J. Cryst. Growth* 52:219, 1981

- [12] M. Moore: *Ind. Diamond Rev.* 2:67, 1985
- [13] Z. Frgala: Depozice tvrdých vrstev v ASTeX reaktoru, ročníkový projekt, KFE Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně, 2000
- [14] Z. Frgala: Depozice tvrdých vrstev na bázi uhlíku a jejich diagnostika, KFE Přírodovědecké fakulty Masarykovi university v Brně, 2002
- [15] D. G. Goodwin: Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry. *J. Appl. Phys* 74:6888-6894 1993
- [16] S. Farhat, C. Findeling, F. Silva, K. Hassouni, A. Gicquel: Role of the plasma composition at the surface on diamond growth. *J. Phys. IV Fr* 8(Pr-7):391-399, 1998
- [17] O. A. Williams, M. Daenen, J. D´Haen, K. Haenen, J. Maes, V. V. Moshchalkov, M. Nesládek, D. M. Gruen: Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond. *Diamond Relat. Mater.* 15:654-658, 2006
- [18] O. A. Williams, M. Nesládek: Growth and properties of nanocrystalline diamond films. *Phys. Stat. Sol.* 13: 3375-3386, 2006
- [19] S. Potocky, A. Kromka, J. Potmesil, Z. Remes, Z. Polackova, M. Vanecek: Growth of nanocrystalline diamond films deposited by microwave plasma CVD at low substrate temperatures. *Phys. Stat. Sol.* 12:3011-3015, 2006
- [20] W. Okrój, M. Kaminska, L. Klimek, W. Szymanski, B. Walkowiak: Blood platelets in contact with nanocrystalline diamond surfaces. *Diamond. Relat. Mater* 15:1535-1539, 2006
- [21] Y. K. Liu, P. L. Tso, I. N. Lin, Y. Tzeng, Y. C. Chen: Comparative study of nucleation processes of the growth on nanocrystalline diamond. *Diamond. Relat. Mater.* 15:234-238, 2006
- [22] C. Popov, W. Kulisch, P. N. Gibson, G. Ceccone, M. Jelinek: Growth and characterization of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by MWCVD. *Diamond Relat. Mater.* 13:1371-1376, 2004
- [23] W. Kulisch, C. Popov, S. Boycheva, L. Buforn, G. Favaro, N. Conte: Mechanical properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond Relat. Mater.* 13:1997-2002, 2004

- [24] V. Buršíková, J. Sobota, J. Buršík, V. Navrátil: Studium mechanických vlastností plazmově deponovaných tenkých vrstev na různých substrátech
- [25] W. O. Oliver, G. M. Pharr: Measurements of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements of methodology, *J. Mater. Res.*, 2004
- [26] V. Buršíková, N. R. Ray, O. Bláhová, J. Jašek, Z. Frgala, L. Zajíčková, D. Franta, J. Buršík, P. Klapetek: Study of Mechanical properties of Diamond-Like Carbon and Nanocomposite Diamond Coatings Prepared by Several Different Deposition Techniques, 2006
- [27] F. Jaroš, R. Říman, A. Gemperle: Využití moderních laboratorních metod v metalografii. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1985
- [28] P. E. J. Flewitt, R. K. Wild: Physical Methods for Materials Characterisation. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1994
- [29] Mgr. Petr Klapetek, Ph.D. osobní sdělení
- [30] L. Frank, J. Král: Iontové, sondové a speciální metody analýzy povrchů. ACAD-EMIA, 2002
- [31] <http://gwyddion.net/>
- [32] Mgr. Daniel Franta, Ph.D. osobní sdělení
- [33] A. Inspektor, Y. Liou, T. McKenna, R. Messier: Plasma Chemistry in Diamond Deposition. *Surf. Coat. Technol.* 39/40:211, 1989
- [34] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon: The Identification of molecular spektra. Chapman and Hall LTD. 1950
- [35] [www.physics.muni.cz/~zdenek/span/](http://www.physics.muni.cz/~zdenek/span/)
- [36] [www.nist.gov](http://www.nist.gov)