THE UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA
FACULTY OF APPLIED SCIENCES

and

THE UNIVERSITY OF SYDNEY
FACULTY OF SCIENCE
SCHOOL OF PHYSICS

Ph.D. Thesis

PLZEŇ, 2006

Ing. Jiří Houška

THE UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA
FACULTY OF APPLIED SCIENCES

and

THE UNIVERSITY OF SYDNEY
FACULTY OF SCIENCE
SCHOOL OF PHYSICS

A thesis submitted for the degree of
Doctor of Philosophy
in the field of

Plasma physics and physics of thin films

Ing. (M.Sc.) Jiří Houška

New quaternary amorphous materials Si-B-C-N: reactive magnetron sputtering and an ab-initio study

Supervisors: Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc. (UWB)
Prof. Marcela M.M. Bilek (USYD)
Date of rigorous exam: 23rd June 2005
Date of submitting: 4th July 2006

In Plzeň, 2006

I submit for examining and defending a thesis written at the Faculty of Applied Sciences, University of West Bohemia (Czech Republic) and at The School of Physics, Faculty of Science, University of Sydney (Australia).

I wish to thank here both my supervisors, Prof. Jaroslav Vlček and Prof. Marcela Bilek, and Prof. David McKenzie, for their great help during my Ph.D. studies and with writing the thesis.

Measurements of elemental composition of deposited materials were performed by Vratislav Peřina, and measurements of their bonding structure were performed by Jiří Čížek. For advice with and collaboration on depositions of Si-B-C-N materials, I also thank especially Štěpán Potocký, Jiří Kalaš, Stanislav Hřeben, Jiří Čapek and Petr Zeman. Because chapter 3 of the thesis is based on results shared with other Ph.D. students, only part of all collectively obtained results is included there.

For advice with and collaboration on computer simulations of structures of deposited materials, I thank especially Oliver Warschkow and Nicholas Cooper.

To the best of my knowledge, this thesis contains no copy or paraphrase of work published by any other person, except where duly acknowledged in the text.

The work was done in the course of projects of the Ministry of Education of Czech Republic MSM 235200002 and MSM 4977751302, and with use of computational resources provided by Australian Partnership for Advanced Computing (APAC), the Australian Center for Advanced Computing and Communications (AC3) and the Metacentrum Czech Republic.

Finally I would like to thank my family, which supported me essentially during all my studies.

In Plzeň, 4th July 2006 Ing. Jiří Houška

New quaternary amorphous materials Si-B-C-N: reactive magnetron sputtering and an ab-initio study

First part of the thesis is focused on experimental preparation of new hard quaternary amorphous materials Si-B-C-N with high thermal stability. Materials were prepared in the form of thin films using reactive magnetron sputtering. The technique used proved to be suitable for reproducible synthesis of these materials. The Si-B-C-N films were generally found to be amorphous with low compressive stress and good adhesion to silicon or glass substrates. The process and film characteristics were controlled by varying the sputter target composition, the Ar fraction in the N_2–Ar gas mixture, the negative rf-induced substrate bias, and the substrate temperature. Main conclusions describe the relationships between process parameters, discharge and deposition characteristics and film properties (elemental composition, chemical bonding structure, material hardness, compressive stress or electrical conductivity of materials prepared).

Second part of the thesis is focused on ab-initio simulations of structures of experimentally prepared Si-B-C-N materials. In the performed liquid-quench simulations, the Kohn-Sham equations for the valence electrons are expanded in a basis of plane wave functions, while core electrons were represented using Goedecker-type pseudopotentials. We simplified the ion bombardment process by assuming that the primary impact creates a localized molten region of high temperature and sufficiently short cooling time, commonly referred to as a thermal spike. Main conclusions deal with N_2 formation in studied materials, effect of implanted Ar on structure and properties of prepared materials, ability of Si to relieve that part of compressive stress which is caused by implanted Ar, and ability of B to improve thermal stability of Si-B-C-N materials. The calculated results are compared with experiment.

Nové kvaternární amorfní materiály Si-B-C-N: reaktivní magnetronové naprašování a ab-initio studie

První část disertace se zabývá experimentálním vytvářením nových tvrdých kvaternárních amorfních materiálů Si-B-C-N s vysokou teplotní stabilitou. Materiály byly připravovány ve formě tenkých vrstev pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Použitá metoda se ukázala jako velmi vhodná pro reprodukovatelnou přípravu těchto materiálů. Vytvořené materiály Si-B-C-N byly obecně amorfní s nízkým kompresním pnutím a dobrou adhezí ke křemíkovým i skleněným substrátům. Depoziční proces a vlastnosti vytvořených materiálů byly řízeny složením rozprašovaného terče, složením výbojové směsi N_2-Ar, negativním rf předpětím na substrátech a teplotou substrátů. Hlavní závěry popisují vztahy mezi procesními parametry, charakteristikami depozičního procesu a vlastnostmi vytvořených materiálů (prvkové složení, vazebná struktura, kompresní pnutí a elektrická vodivost).

Druhá část disertace se zabývá ab-initio výpočty struktur experimentálně připravených materiálů Si-B-C-N, pomocí tzv. liquid-quench simulačního algoritmu. Kohn-Shamovy rovnice pro valenční elektrony byly řešeny s využitím rozložení vlnové funkce valenčních elektronů na rovinné vlny, zatímco jádra atomů a vnitřní elektronové orbitaly byly popsány pomocí Goedeckerových pseudopotenciálů. Iontový bombard byl zjednodušeně popsán na základě předpokladu, že dopad iontu vede k lokálnímu roztavení a následnému dostatečně rychlému zchlazení malého objemu materiálu – tzv. thermal spike. Hlavní závěry popisují vytváření molekul N_2 ve studovaných materiálech, vliv implantovaných atomů Ar na jejich strukturu a vlastnosti, schopnost Si snížit kompresní pnutí indukované atomy Ar, a schopnost B zvýšit teplotní stabilitu materiálů Si-B-C-N. Vypočítané výsledky jsou porovnávány s experimentálními.

Table of contents