

SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE

DOKTORSKI STUDIJ

KVALIFIKACIJSKI DOKTORSKI ISPIT

Površinsko prevlačenje materijala
tehnologijom magnetronskog
raspršivanja

Matej Kljajo

Split, svibanj 2025.

SADRŽAJ

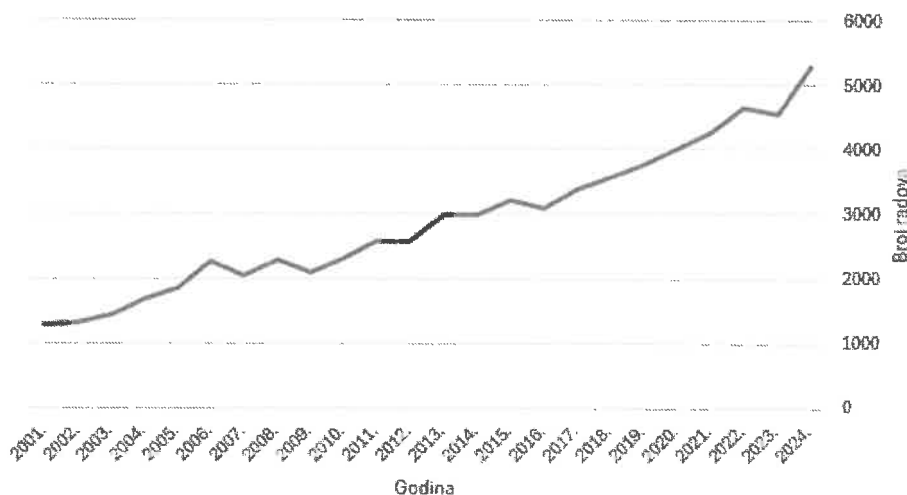
1. Uvod	1
2. Inženjerstvo površina	5
2.1. Prevlake	5
2.2. Prevlačenje u parnoj fazi	9
3. Magnetronsko raspršivanje	14
3.1. Fizikalne osnove procesa	15
3.1.1. Plazma	16
3.1.2. Magnetron	17
3.2. Konfiguracije magnetrona	25
3.2.1. DC magnetronsko raspršivanje (DCMS)	25
3.2.2. RF magnetronsko raspršivanje (RFMS)	27
3.2.3. Reaktivno magnetronsko raspršivanje	28
3.2.4. Pulsno magnetronsko raspršivanje	30
4. Karakterizacija i parametri raspršivanja	33
4.1. Učinak (iscrpak) raspršivanja	35
4.2. Vjerojatnost nanošenja	38
4.3. Radni plin	39
4.4. Snaga raspršivanja	41
4.5. Raspodjela debljine prevlaka	42
4.6. Temperatura supstrata	43
5. Pregled prethodnih istraživanja	47
5.1. Platina	47
5.2. Titan	48
5.3. Zlato	49
5.4. Srebro	50
5.5. Bakar	51
5.6. Krom	52
5.7. Nikal	53
5.8. Magnezij	54
5.9. Višekomponentne i reaktivne prevlake	54
5.10. Visokoentropijske (HEA) legure	57
6. Zaključak i smjernice za buduća istraživanja	63
Literatura	64
Sažetak	72
Abstract	73
Popis oznaka i kratica	74

1. Uvod

U posljednjih nekoliko desetljeća prevlake su se razvile iz laboratorijskih istraživanja u visokotehnološke i industrijski značajne sustave, čime su postale neizostavni dio modernih proizvodnih procesa [1, 2]. Ovaj razvoj potaknut je potrebom za ekonomičnijim i tehnički superiornijim svojstvima površina koje zadovoljavaju sve veće zahtjeve za smanjenjem trošenja [3], poboljšanom korozijskom postojanošću [4, 5], te boljim optičkim [6], elektromagnetnim [7], i katalitičkim [8] svojstvima. Poseban je naglasak stavljen na formiranje funkcionalnih i/ili zaštitnih prevlaka kojima je moguće smanjiti korištenje skupih i egzotičnih materijala, što izravno doprinosi smanjenju zagađenja, ugljičnog otiska te racionalnoj uporabi sirovina [2].

Iako tehnologije nanošenja tankih filmova postoje već dugi niz godina, kontinuirani napredak u materijalima prevlaka i procesima prevlačenja donosi sve inovativnije metode koje omogućuju stvaranje prevlaka s poboljšanim funkcionalnim karakteristikama. Među tim metodama posebno se ističe magnetronsko raspršivanje.

Magnetronsko raspršivanje je tehnika deponiranja tankih filmova kod koje se atomi materijala izmjenom kinetičke energije izbijaju iz čvrstog agregatnog stanja te deponiraju na supstratnu površinu u obliku homogenog tankog filma, odnosno prevlake. Ubraja se u procese fizikalnog prevlačenja iz parne faze ili PVD (eng. *Physical Vapour Deposition*). Iako je mehanizam raspršivanja poznat još od sredine 19. stoljeća, tek je krajem 20. stoljeća dobio značaj u industrijskoj primjeni, a postupni razvoj doveo je do toga da je u 21. stoljeću najkorištenija PVD tehnologija nanošenja tankih prevlaka [9]. U prilog tome govore podaci prikazani na slici 1.1., koji se odnose na broj znanstvenih radova indeksiranih u bazi *Sciencedirect*, te ukazuju na značajan porast publikacija vezanih uz ključnu riječ "magnetron sputtering". Godine 2024. zabilježeno je 5284 rada, što predstavlja trostruki porast u odnosu na 1674 rada objavljena 2004. godine



Slika 1.1. Podaci o broju objavljenih znanstvenih radova s ključnom riječju "magnetron sputtering" [10]

Velike prednosti raspršivanja jesu jednostavnost i pouzdanost te brzina nanošenja koja je dovoljna da ispuni tehničke i ekonomske zahtjeve industrijskih procesa. U tom smislu magnetronsko raspršivanje je potpuno primjenjivo kao i konvencionalne metode nanošenja prevlaka isparavanjem. S druge strane, magnetronsko raspršivanje se odvija u drugačijim uvjetima od ostale metode prevlačenja što omogućuje stvaranje prevlaka s potpuno novim fizikalnim i funkcionalnim svojstvima, kao što su primjerice legure ili višekomponentne prevlake. Osim toga, magnetronsko raspršivanje je skalabilno i prilagođeno industrijskim potrebama, čime nadilazi ograničenja laboratorijskih metoda. Ova tehnologija se vrlo široko primjenjuje u naprednim proizvodima i sustavima u automobilske i zrakoplovnoj industriji, strojogradnji, industriji alata, elektroničkoj industriji i optici, energetici, biomedicini, te u dekorativne svrhe.

U kontekstu automobilske industrije, primjena multifunkcionalnih prevlaka (TiN, AlTiN, DLC...) na tribološki opterećene komponente rezultira značajnim smanjenjem koeficijenta trenja [11] i povećanjem otpornosti na trošenje [3]. Jednak utjecaj imaju i slične prevlake u industriji alata gdje je moguće postojanost alata povećati i do 160 puta [12] koristeći tvrde nitridne prevlake na reznim ivicama alata.

U sektoru mikroelektronike i nanotehnologije tanki filmovi debljine 10-100 nm predstavljaju esencijalnu funkcionalnu komponentu za pasivizaciju poluvodičkih elemenata, inhibirajući procese elektrokemijske korozije, termalne oksidacije i mehaničke degradacije [13]. Implementacija ovih ultratankih slojeva dobivenih magnetronskim raspršivanjem omogućava progresivnu minijaturizaciju aktivnih komponenti integralnih krugova, poput poluvodičkih tranzistora i senzorskih elemenata [14]. U domeni optoelektroničkih uređaja, poput LED (eng. *Light-Emitting Diode*) i OLED (eng. *Organic Light-Emitting Diode*) komponenti, tanke prevlake optimiziraju učinkovitost emisije fotona, modificiraju indeks refrakcije na međufaznim granicama i reduciraju disipaciju električne energije [15].

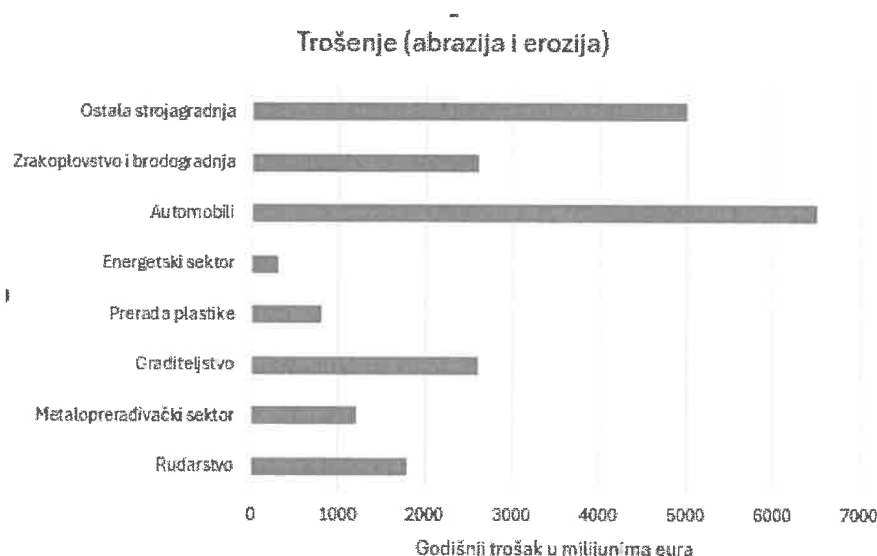
Prevlake dobivene magnetronskim raspršivanjem koriste se i u biomedicinskom inženjerstvu [16, 17] gdje funkcionalizacija površine implantata pomoću bioaktivnih nanofilmova predstavlja inovativan pristup za modulaciju stanične adhezije, proliferacije i diferencijacije. Antimikrobne prevlake na bazi srebra ili titana sprječavaju adheziju bakterija i formiranje biofilma, čime se značajno reducira učestalost infekcija povezanih s implantatima.

U aeronautičkom i svemirskom sektoru, termalne prevlake primjenjuju se na komponentama izloženim ekstremnim uvjetima [18, 19]. Kompozitne prevlake s visokim omjerom čvrstoće i gustoće, sintetizirane tehnikom magnetronskog raspršivanja, omogućavaju supstituciju konvencionalnih materijala uz redukciju mase bez narušavanja mehaničkih svojstava i strukturalnog integriteta.

U domeni obnovljivih izvora energije, implementacija tankih filmova na bazi transparentnih vodljivih oksida [20] (TCO) poput indij-kositar oksida ili cinkovog oksida [21] na fotonaponskim ćelijama rezultira optimizacijom apsorpcije fotona i transporta nosilaca naboja. U konvencionalnim energetske postrojenjima, primjena korozijski otpornih prevlaka na bazi nikal-krom legura (NiCr) i keramičkih slojeva na cijevne sustave izložene agresivnim kemijskim medijima i visokim

temperaturama ($>500^{\circ}\text{C}$) usporava procese interkristalne korozije, termalne degradacije i erozije, čime se produljuje operativni vijek komponenti [22].

Široka primjena prevlaka nanesenih magnetronskim raspršivanjem omogućuje ostvarivanje kružne ekonomije kroz smanjenje upotrebe rijetkih materijala, eliminaciju proizvodnog otpada i produljenje životnog vijeka proizvoda te povećanje održivosti. Ova tehnologija omogućuje energetske učinkovitost te smanjenje ugljičnog otiska, pritom podržavajući tzv. 4R principe (eng. *Reduce, Reuse, Remanufacture, Recycle*) kroz sinergiju materijalne učinkovitosti i cirkularnih proizvodnih ciklusa. Poseban se naglasak stavlja na smanjenje korištenja maziva i sredstava za podmazivanje primjenom prevlaka smanjenog koeficijenta trenja. Značaj trošenja komponenti, uglavnom zbog abrazije i erozije, izražen je na globalnoj razini, a slika 1.2. prikazuje trošak po industrijama u Njemačkoj za 2000. godinu nastao različitih vrsta trošenja komponenti.



Slika 1.2. Trošenje strojarskih komponenti u različitim granama njemačke industrije 2000. godine [23]

Unatoč širokoj primjeni, prevlake dobivene magnetronskim raspršivanjem su donedavno pokazivale određene nedostatke, poput slabijih antikorozivnih svojstava, niže tvrdoće i žilavosti te povećane hrapavosti. Međutim, napretkom tehnologije raspršivanja ti su problemi postupno nadvladani, osobito razvojem duplex prevlaka, nanokompozitnih struktura te prevlaka na bazi legura visoke entropije (HEA) [24]. Prevlake od legura visoke entropije (HEA) predstavljaju revolucionarni korak u ovom području jer kombiniraju višekomponentni sastav s izuzetnim mehaničkim svojstvima.

Magnetronsko raspršivanje predstavlja jednu od najperspektivnijih tehnologija za nanošenje tankih filmova i prevlaka zbog svoje fleksibilnosti, skalabilnosti i mogućnosti prilagodbe različitim aplikacijama. Brzi rast ovog područja zahtijeva detaljnu analizu procesa magnetronskog raspršivanja, uključujući ključne parametre poput tlaka i protoka radnog plina, tlaka nanošenja, snage raspršivanja, udaljenosti između mete i supstrata itd. Poseban naglasak ovog rada je problematika utjecaja pojedinih procesnih parametara poput snage, protoka i tlaka

argona, temperature itd., na karakteristike prevlaka. Već spomenuta fleksibilnost raspršivanja leži u činjenici da je moguće mijenjati karakteristike dobivenih površina korigirajući procesne parametre.

Karakterizacija dobivenih prevlaka, posebice mehaničkih, triboloških i kemijskih svojstava od presudnog je značaja te ukazuje na potencijalne primjene u novim industrijskim sektorima.

Ubrzani rast i razvoj ovog područja zahtijeva detaljnu analizu procesa i parametara nanošenja, kao i karakterizaciju dobivenih rezultata te mogućnosti implementacije novih sustava praćenja i optimizacije procesa. Stoga, ispitivanje, proširivanje i dublje razumijevanje magnetronskog raspršivanja može doprinijeti unaprijeđenju tehnologije prevlačenja materijala.

2. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Sve do 1980-tih godina pojam inženjerstva površina je bio skoro pa nepoznat, ali je ubrzo postao jedan od važnijih aspekata tehnološkog procesa iz nekoliko razloga. Jedan od razloga bila je spoznaja da svojstva i stanje površine nekog proizvoda ili strojnog elementa direktno određuje trajnost i performanse, te je dokazano da se 99% poteškoća u radu, kao i kvarova, događa zbog površinskih defekata, odnosno različitih vrsta trošenja, korozije, umora, loma itd.

U svrhu poboljšanja zaštite inženjerskih površina od trošenja, korozije ili pak u svrhu dobivanja boljih optičkih, električnih ili drugih svojstava, te se tehničke površine podvrgavaju procesima oplemenjivanja [1]. Procesi oplemenjivanja provode se modificiranjem ili prevlačenjem.

Modificiranjem površinski sloj nastaje od površine prema jezgri, a glavni postupci su:

- toplinsko modificiranje – ili površinsko kaljenje, dovođenjem topline u površinsku zonu supstrata, a može biti plameno, indukcijsko, lasersko itd.;
- toplinsko–kemijsko modificiranje – unošenje toplinske energije i kemijskih elemenata, a neki od postupaka su cementiranje, nitriranje, boriranje itd.;
- mehaničko modificiranje – unošenje tlačnih napetosti u površinu što uzrokuje promjene u kristalnoj rešetki, npr. kugličarenje.

2.1. Prevlake

Prevlačenje je postupak deponiranja relativno tankog sloja (prevlake ili filma) novog materijala na supstrat, a može se izvoditi kroz nekoliko procesa [1]:

- toplinsko prevlačenje – primjenom topline tali se metalni materijal koji zatim na supstratnoj površini kristalizira (navarivanje i uranjanje u rastaljeni materijal);
- mehaničko prevlačenje – deformacijsko spajanje metalnih materijala različitih svojstava (valjanje i eksplozijsko spajanje);
- toplinsko–mehaničko prevlačenje – naštrcavanje plamenom, naštrcavanje električnim lukom, naštrcavanje plazmom itd.;
- kemijsko prevlačenje – bestrujno niklanje, fosfatiranje, kromatiranje i sol-gel postupci;
- elektrokemijsko prevlačenje – ovdje su ubrajaju postupci kao npr. kromiranje, niklanje i galvaniziranje;
- prevlačenje u parnoj fazi – PVD (eng. *Physical Vapour Deposition*) i CVD (eng. *Chemical Vapor Deposition*) postupci.

Postoji još niz drugih metoda prevlačenja, koje se zbog svojih specifičnih mehanizama nanošenja ne mogu ubrojiti ni u jednu od navedenih skupina, kao npr. difuzijsko prevlačenje, anodna oksidacija i sl. [1].

Prevlake se još mogu podijeliti i na nekoliko drugih načina, ovisno o primjeni, svojstvima, obliku, itd., pa je tako značajna podjela na meke i tvrde prevlake.

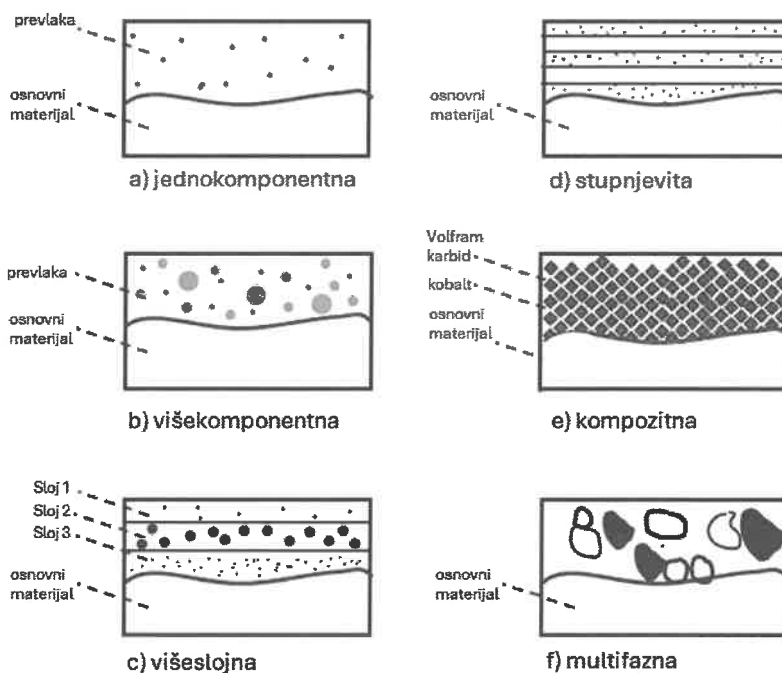
Meke prevlake u osnovi se rade s ciljem smanjenja trenja klizanja kada se one nanose na tvrdi podlogu. No s druge strane, mogu se nanositi i onda kada je bitna njihova električna provodnost, otpornost na koroziju ili neki drugi vid trošenja gdje tvrdoća nije presudna. Mogu se podijeliti na [1]:

- polimerne prevlake (na bazi PTFE, PI ili nekih elastomera);
- lamelarne krute prevlake (graftine, MoS_2 , NbSe_2 , WS_2 ...);
- metalne meke prevlake (Au, Ag, Pt, Pb, In, Ni, Nb, Cr, Cu...).

Tvrde prevlake nanose se u svrhu sprječavanja prodiranja stranih čestica u osnovni materijal, te uglavnom predstavljaju neki vid spojeva, jednostrukih ili višestrukih [1, 3] poput:

- nitrida (TiN , AlTiN , TiCN ...);
- oksida (TiO_2 , SiO_2 , TiAlO ...);
- karbida (TiC , TaC , SiC , WC ...);
- borida (TiB_2 , MoB , NbB_2 ...);
- ugljičnih prevlaka (DLC);
- visokoentropijske (HEA) legure.

Prevlake se mogu razvrstati i prema vrsti kemijskih veza, pa tako postoje npr. prevlake s ionskom vezom i prevlake s kovalentnom vezom. Također se mogu razvrstati prema sastavu i obliku na jednokomponentne, višekomponentne, legirane, višeslojne, stupnjevite, kompozitne, višefazne itd. kako prikazuje slika 2.1.



Slika 2.1. Vrste prevlaka prema sastavu i obliku

Karakterizacija i svojstva prevlaka ovise o primjeni, te posljedično o metodi nanošenja. Svaka metoda nanošenja ima svoje prednosti i nedostatke, te se u odnosu na to bira određena metoda za određenu primjenu prevlake. Imajući u vidu iznimno raširenu rasprostranjenost tankih filmova u raznim industrijama, svojstva koja moraju ispunjavati mogu biti iznimno raznolika.

Može se ipak razlučiti nekoliko najvažnijih primjena [8] i u skladu s tim zahtjeve koje prevlake moraju ispunjavati:

- tvrde prevlake - u svrhu poboljšanja otpornosti na umor i trošenje metalnih površina kod alata, ležajeva i ostalih strojnih elemenata;
- antikorozivne prevlake - u raznim sektorima, od energetike, gorivih članaka, industriji brodogradnje ili avioindustriji gdje postoji povećana mogućnost korozijskog trošenja supstratnog materijala;
- prevlake u elektronici - uglavnom prevlačenje mikroelektroničkih strujnih krugova, poluvodiča, dielektrika i izolatora;
- prevlake za ekrane - za primjenu kod LED ekrana, plazma i fluorescentnih ekrana, elektrokemijskih ekrana itd. gdje se u proizvodnji ovih komponenti zahtijevaju tanki filmovi koje provode električnu energiju, prozirne prevlake, luminescentne ili fluorescentne prevlake, kao i za nanošenje dielektričnih ili izolatorskih slojeva;
- optičke prevlake - koriste se zbog svojih antirefleksnih svojstava, u vidu interferentnih filtera kod solarnih panela, za lasersku optiku itd. Koriste se materijali prevlake od dielektričnih materijala s precizno definiranim gradijentnim i apsorpcijskim indeksima, ili metalne prevlake koje mogu izdržati visoke razine radijacije;
- prevlake u uređajima za skladištenje podataka, koji mogu biti magnetični ili optički gdje se na metalne, staklene ili polimerne supstrate nanose magnetični ili optički tanki filmovi, koji u nekim slučajevima moraju imati dodatna svojstva, poput visoke tvrdoće;
- antistatičke prevlake podrazumijevaju tanke filmove od provodnika ili poluprovodnika u svrhu zaštite elektroničkih površina od elektrostatičkog pražnjenja;
- dekorativne prevlake obuhvaćaju širok spektar prevlaka različitih svojstava i različitih supstrata na koje se mogu nanositi.

Imajući u vidu širok spektar primjena, može se generalno raščlaniti nekoliko skupina svojstava koje prevlake moraju ispunjavati [8] i u ovisnosti od kojih će se birati metoda nanošenja. Ta svojstva su:

- Mehanička
 - čvrstoća (na savijanje, na uvijanje...);
 - tvrdoća i mikrotvrdoća;
 - duktilnost;
 - elastičnost;
 - deformabilnost;

- anizotropnost;
- kemijska:
 - antikorozivnost;
 - termodinamička stabilnost;
 - kemijski sastav;
 - reaktivnost;
 - nečistoće;
 - erozijska otpornost;
- električna:
 - električna provodnost;
 - otpornost;
 - dielektričnost;
 - polarizacija;
 - permitivnost;
 - elektromigracija;
- toplinska:
 - koeficijent širenja;
 - toplinska provodnost;
 - temperaturna varijacija svojstava;
 - stabilnost ili varijacija karakteristika;
 - hlapljivost;
- morfološka:
 - kristalna ili amorfna struktura;
 - gustoća ili učestalost strukturnih defekata;
 - mikrostrukturne devijacije;
 - planarnost;
 - topografija površine;
 - orijentacija i veličina zrna;
- optička:
 - koeficijenti refrakcije, refleksije;
 - apsorpcija;
 - adsorpcija;
 - disperzija;
 - spektralne karakteristike;
 - radioopacitet;
- magnetna:
 - koercitivnost;
 - permeabilnost;
 - gustoća toka.

Bitno je napomenuti da će u većini slučajeva svojstva prevlake biti različita od svojstava istog, ali dimenzijski većeg materijala (eng. *bulk material*), zbog činjenice da imaju iznimno velik omjer površine naspram volumena.

Dodatno, površina i kontaktna svojstva supstratnog materijala mogu drastično utjecati na karakteristike prevlake, i to zbog kontaminacije površine, različitih efekata nukleacije i rasta prevlake, kemijskih reakcija, apsorbiranih plinova, katalitičkih uvjeta rasta prevlake, topografije površine i orijentacije kristala te naprezanja koja nastaju zbog različitog toplinskog širenja materijala, o čemu će kasnije biti više riječi.

Imajući u vidu širok spektar tehnologija nanošenja filmova, koje se međusobno mogu značajno razlikovati u fizikalnim i kemijskim svojstvima procesa, treba se imati na umu da će i karakteristike dobivenih prevlaka biti veoma različite. Svaka je tehnologija nanošenja, povijesno gledano, razvijana zbog jedinstvenih prednosti naspram nekog drugog procesa prevlačenja. Primjerice, željena debljina prevlaka uvelike će ovisiti o brzini nanošenja svake pojedine tehnologije, jer ekonomski razlozi, bar u industrijskim uvjetima, najviše utječu na izbor pojedinog procesa prevlačenja. S druge strane, neke druge karakteristike prevlaka, poput gustoće nanesenih čestica i njihove uniformnosti mogu imati utjecaj na izbor procesa nanošenja [8].

Bitno je naglasiti kako stabilnost i ponovljivost procesa nanošenja ima značajan utjecaj na mogućnost eksploatacije u industrijskim uvjetima. Brojni su faktori koji utječu na proces nanošenja prevlaka, te je iznimno važno poznavati i kontrolirati te faktore, jer da bi neka metoda nanošenja bila uopće primjenjiva u proizvodnom procesu, mora se provesti opsežna i precizna karakterizacija svih parametara, procesa i opreme. Svaka nestabilnost procesa ili nemogućnost kontrole parametara rada mora biti na vrijeme uočena i ispravljena.

Uniformnost nanesenih prevlaka u vidu jednake debljine prevlake ili strukture je od iznimnog značaja u brojnim industrijama, gdje male oscilacije, primjerice u debljini prevlake, mogu imati značajan utjecaj na njenu dugotrajnost. Za primjenu u elektronici, dozvoljeno odstupanje u debljini prevlake je 5% [8], a smatra se da će ti zahtjevi biti još stroži, pritom smanjujući ukupnu devijaciju na 1 do 2%.

Ovakvi i slični zahtjevi predstavljaju ozbiljna ograničenja kod dizajniranja procesa nanošenja, odabira ciljanog materijala prevlake te kontrole parametara rada. Važno je naglasiti i kompatibilnost pojedine tehnike nanošenja s već postojećom strukturom ili tehnologijom koja se nalazi na supstratu.. Integracija procesa mora razmotriti toplinske efekte, kemijsku i metaluršku kompatibilnost pojedinih materijala, kao i funkcionalne zahtjeve i ograničenja sustava.

Često parametri nanošenja prevlaka moraju imati visok nivo fleksibilnosti kako bi ispunili specifične zahtjeve pojedinih industrija, pa odabir procesa može ponekad ovisiti o mogućnosti varijacije nekih parametara, poput debljine filma, brzine nanošenja, uniformnosti i strukture prevlake itd. Dobro poznavanje ovih parametara, te kontrole nanesenog filma može biti presudno u čitavoj tehnologiji.

2.2. Prevlačenje u parnoj fazi

Prevlačenje u parnoj fazi obično se izvodi pomoću dva postupka [25]:

- kemijsko deponiranje iz parne faze - CVD u koje se ponekad ubraja i PACVD (eng. *Plasma Activated CVD*) metoda plazmom aktiviranog kemijskog deponiranja;
- fizikalno deponiranje iz parne faze - PVD.

Ovi postupci predstavljaju deponiranje jednog ili više slojeva prevlake drugačijeg sastava na materijal supstrata, bez difuzije prevlake u materijal supstrata. Moguće su razne vrste spojeva, poput prevlaka čistih metala, legura, neoksidne keramike

(TiN, TiC, TiCN, TiAlN, SiC...), oksidne keramike (Al_2O_3 , TiO_2 ...), metal-organskih spojeva te tankih ugljičnih prevlaka poput DLC-a, (eng. *Diamond-Like Carbon*).

CVD ili postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi podrazumijevaju nanošenje filmova pri temperaturi od 800 do 1000 °C u struji reakcijskog plina gdje dolazi do interakcije površine zagrijanog osnovnog materijala i smjese plinova u aktivnom okolišu (toplina, svjetlo, plazma) [1]. U ovom postupku kemijski konstituenti pare reagiraju s površinom zagrijanog supstrata tvoreći sloj prevlake. Materijal prevlake u parno stanje prelazi isparavanjem iz izvora materijala koji može biti u krutom ili tekućem stanju. Za dobivanje spojeva metala i nemetala koriste se reaktivni plinovi ili neki drugi materijali u parnom stanju. Supstrat na koji se prevlaka nanosi grije se električnim otporom, infracrvenim zračenjem ili indukcijski.

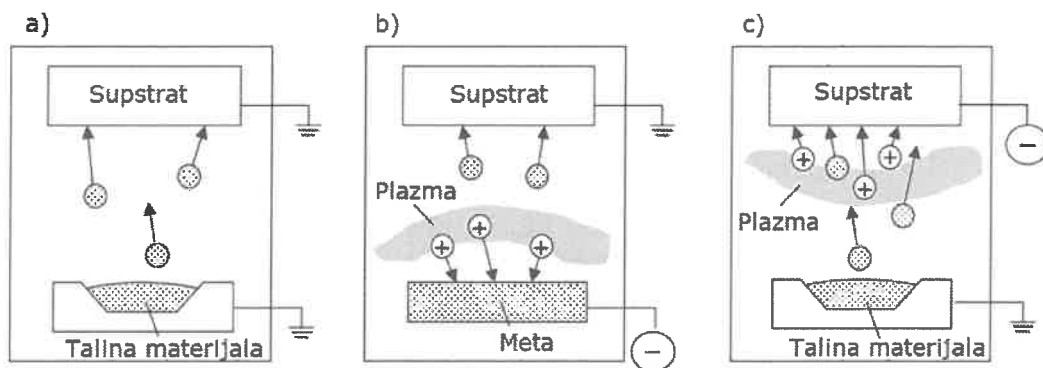
Postupci fizičkog prevlačenja u parnoj fazi (PVD postupci) deponiraju slojeve transportom čestica u vakuumu što ih razlikuje od postupaka kemijskog prevlačenja u parnoj fazi [25].

Primjena PVD postupaka je vrlo široka i daje vrlo dobra svojstva prionjivosti između supstrata i prevlake kao i smanjenu poroznost te je moguće dobiti tanke filmove od različitih elemenata, a temperatura prevlačenja dovoljno je niska da nije potrebna naknadna toplinska obrada. Niža temperatura prevlačenja omogućuje nanošenja prevlaka na materijale osjetljive na visoke temperature, što su gotovo svi čelici. Budući da se PVD postupak odvija na nižim temperaturama nego kod CVD metoda, svojstva osnovnog materijala manje se narušavaju nego kod prevlaka dobivenih kemijskim nanošenjem. Stoga se uglavnom zadržava žilavost specijalnih, sitnozrnatih tvrdih metala te drugih sličnih materijala.

PVD postupcima dobiva se oštiji prijelaz na granici supstrata i prevlake te dolazi do smanjene difuzije konstituirajućih elemenata iz prevlake u osnovni materijal, odnosno supstrat [1].

PVD postupci mogu se klasificirati prema slici 2.2., a prema jednom od tri načina dobivanja prevlake [3]:

- isparavanje i hlapljenje;
- raspršivanje;
- ionsko prevlačenje.

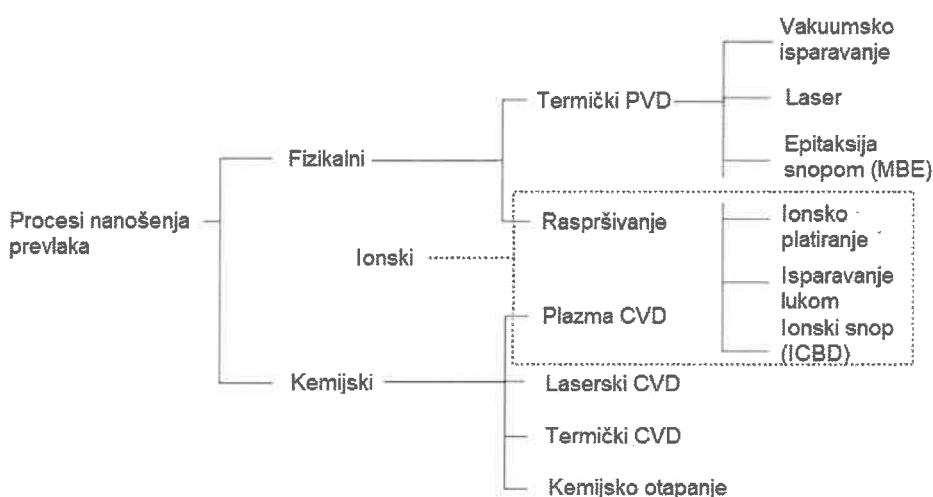


Slika 2.2. Klasifikacija PVD procesa: a) isparavanje; b) raspršivanje; c) ionsko prevlačenje [26]

člsparavanje (eng. *Evaporation*) je postupak koji se provodi na temperaturama od 400°C do 2000°C i na niskom tlaku od 10^{-6} do 1 Pa. Za zagrijavanje izvora materijala prevlake može se koristiti laserski snop, lučni izboj, elektronski snop, električni otpor ili vrtložna struja. Prevlake deponirane napanjanjem imaju slabiju prionjivost i slabija tribološka svojstva od ostalih postupaka u vakuumu, a teško je prevlačiti dijelove koji su podložni efektu sjene gdje ne dolazi do jednoličnog prevlačenja površine [2].

Ionsko prevlačenje (eng. *Ion Plating*) jeste proces toplinskog napanjanja materijala prevlake slično kao kod postupka napanjanja gdje dolazi do ionizacije pare izazvane jakim električnim poljem nastalim zbog visokog napona između materijala prevlake i supstrata. Prema supstratu ubrzani su ioni pare metala i ionizirani plin niskog tlaka. Udaranjem u površinu oni se ugrađuju u supstrat te nema jasne granice između supstrata i prevlake. Ionsko platiranje može se podijeliti na ionsko platiranje izbojem struje (provodi se u niskom vakuumu od 0,5 do 10 Pa) i ionsko platiranje ionskim snopom (provodi se u visokom vakuumu od 10^{-5} do 10^{-2} Pa). Drugi nazivi za ove postupke su: plazmom aktivirano fizikalno taloženje iz parne faze (eng. *Plasma Activated PVD - PAPVD*), ionsko taloženje iz parne faze i ionizacijom aktivirano fizikalno taloženje iz parne faze [1].

Raspršivanje (eng. *Sputtering*) označava širok skup metoda nanošenja prevlaka uglavnom vezanih za nanošenje uz pomoć plazme, ili tzv. "*glow-discharge deposition*", gdje se sve metode ne mogu ubrojiti u opseg fizikalnog nanošenja iz parne faze. Iz tog razloga pojedini autori [8] magnetronsko raspršivanje ubrajaju u zasebnu tehnologiju nanošenja, i to onu upravo vezanu za plazmene tehnike nanošenja. Shema na slici 2.3. prikazuje moguću diferencijaciju različitih procesa za nanošenje tankih prevlaka, gdje je vidljivo da se magnetronsko raspršivanje može razmatrati i kao zasebna podvrsta ionskog nanošenja.



Slika 2.3. Podjela procesa nanošenja prevlaka [27]

Fizikalno gledano, raspršivanje je zapravo izmjena kinetičke energije između iona koji tvore plazmu te atoma materijala (mete) koji se nanosi.

Raspršivanjem se dobivaju tanki filmovi - prevlake - koji su gušće kristalne strukture, manjih dimenzija zrna, bolje adhezije za supstrat i općenito svojstava sličnih izvornom materijalu, nego što to imaju prevlake dobivene toplinskim isparavanjem materijala [28].

Prevlake deponirane toplinskim isparavanjem (naparivanjem) koriste se kad želimo postići deblje filmove te prevlake gdje morfologija površine nije ključni zahtjev, kao što je bitno da se postignu zadovoljavajuće brzine nanošenja, s obzirom da je raspršivanje u tom smislu mnogo sporiji proces.

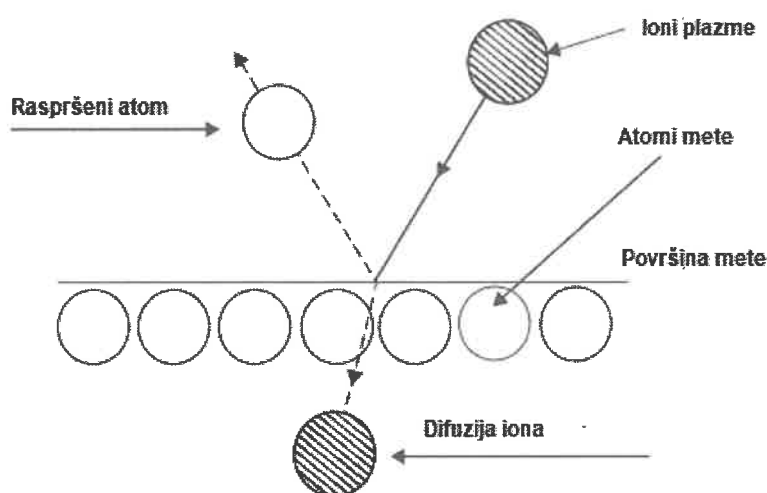
Raspršivanje se koristi kad je potrebna izuzetno visoka kvaliteta deponiranog filma, veća gustoća i manja površinska hrapavost, nego što je neophodna visoke brzine nanošenja.

Razlikuje se nekoliko metoda raspršivanja:

- diodno (i triodno) raspršivanje;
- reaktivno raspršivanje;
- raspršivanje ionskim zrakama;
- magnetronsko raspršivanje.

U povijesnom smislu diodno raspršivanje, koje može koristiti ili istosmjerni DC (eng. *Direct Current*) ili radiofrekventni RF izvor (eng. *Radio-Frequency*), je prvo razvijeno, ali više nije gotovo nikako u primjeni, ponajviše zbog malih brzina nanošenja o čemu će se kasnije više govoriti.

Ono što predstavlja unaprjeđenje u vidu poboljšanja ovih sustava jeste uvođenje magnetrona, pa je tako diodno raspršivanje potpuno izbačeno iz upotrebe, a DC i RF raspršivanje je unaprijeđeno s uvođenjem magnetrona. Također razvijeno je nekoliko dodatnih sustava, poput pulsnog i visoko-snažnog pulsnog raspršivanja. Čak i reaktivno raspršivanje, koje može koristiti ili DC ili RF izvor snage koristi magnetron za uspješniju ionizaciju plina.



Slika 2.4. Fizikalna osnova proces raspršivanja

Proces raspršivanja temelji se na postojanju mete (eng. *Target*), odnosno izvora materijala prevlake, a koja se nalazi u vakuumskoj komori te se atomi mete izbijaju bombardiranjem plazmom sačinjenom od plina visoke energije (najčešće argon). Pritom ne dolazi do isparavanja materijala prevlake već se atomi raspršuju, kako pokazuje slika 2.4. Materijal prevlake vrlo brzo kondenzira kada stigne na supstratnu podlogu koja se nalazi na putanji izbačenih atoma.

Najkarakterističnija osobina postupka raspršivanja je njegova univerzalnost. Budući da je transformacija materijala prevlake u parnu fazu prije mehanički (trenutna promjena) nego kemijski ili toplinski postupak, praktički svaki vodljivi materijal može biti prevučen. To je i glavna prednost raspršivanja, pri čemu je zagrijavanje podloge obično nevažno [2]. Bitno je naglasiti da ovakav mehanički postupak ima nekoliko dodatnih prednosti, ponajprije jer je moguće stvaranje pseudo-difuznog sloja između prevlake i supstrata zbog silovitog ugrađivanja atoma prevlake u granični sloj.

Također, zbog istog efekta, tijekom procesa raspršivanja neprestano se odvija redistribucija nanesenog sloja što posljedično dovodi do gušće i homogenije strukture prevlake. S obzirom da je raspršivanje jedino moguće provesti uz postojanje plazme, moguće je, unutar istog sustava, provesti čišćenje mete (i supstrata) neposredno prije postupka prevlačenja kako bi se uklonili ostaci neželjenih površinskih spojeva, najčešće oksida [3].

3. MAGNETRONSKO RASPRŠIVANJE

Magnetronsko raspršivanje (eng. *Magnetron Sputtering*) ubraja se u vrstu fizikalnog nanošenja u plinovitoj fazi (eng. *Physical Vapour Deposition - PVD*) u uvjetima visokog vakuuma, tj. proces raspršivanja čvrste faze nekog materijala i njegovog taloženja na čvrstu podlogu s pomoću jakog magnetskog polja [29, 30].

Magnetronsko raspršivanje predstavlja tehnološko unaprjeđenje dotada korištenih metoda, poput diodnog raspršivanja, u pogledu uvođenja statičkog magnetnog polja u područje oko katode. Time se postiglo smanjenje napona potrebnog za stvaranje plazme, povećanje brzina nanošenja te povećanje radnog opsega tlaka plina [27]. Tablica 3.1. prikazuje usporedbu nekih parametara rada ove dvije metode.

Tablica 3.1. Usporedba diodnog i magnetronskog raspršivanja

	Dioda	Magnetron
Temperatura supstrata [°C]	>300	≤100
Brzina nanošenja [μm/min]	0,02 - 0,2	0,5 - 5
Radni tlak [Torr]	10 ⁻⁵	10 ⁻² - 10 ⁻¹
Energija raspršenih atoma [eV]	0,1 - 0,2	10 - 200
Kontaminacija (broj zaostalih atoma)	50	1

Povijesno gledano, razvoj je započeo 1852. godine kada je Sir William Robert Grove uspio dobiti tanke filmove pomoću istosmjernog tinjajućeg izboja (eng. *Glow Discharge*) proučavajući elektrokemijsku polariziranost plinova [28]. Istraživanja u tom području su se nastavila, i već je 1877. profesor Arthur W. Wright [31] demonstrirao raspršivanje tankih filmova koristeći katodu kao izvor. Do 1930.-tih godina nanošenje tankih filmova raspršivanjem našlo je komercijalnu primjenu [32], i ti su prvi uređaji bili bazirani na korištenju katodnog raspršivanja ili istosmjernog diodnog raspršivanja [33]. No, idućih nekoliko desetljeća, do 1950.-tih godina, raspršivanje je kao proces slabo bilo istraživano, i skoro u potpunosti zamijenjeno različitim metodama isparavanja [28].

Međutim, s daljnjim razvojem tehnologije dobivanja visokog vakuuma, istraživači [34–36] su shvatili da se istosmjernim raspršivanjem mogu nanijeti prevlake od gotovo svih vodljivih materijala. Dodatno, 1962. dizajniran je prvi upotrebljiv uređaj za raspršivanje koji je koristio radiofrekventni (RF) izvor [37].

Integracija magnetrona unutar uređaja za raspršivanje razvijala se tokom 1960.-tih i 1970.-tih godina [34, 38–40], te je s uvođenjem magnetrona u dotada korištene

procesu raspršivanja, ta metoda postala predmetom brojnih daljnjih istraživanja te najznačajniji postupak raspršivanja.

Razlog je taj što su dotada korišteni izvori, poput diodnog raspršivanja, imali značajne nedostatke, ponajviše male brzine nanošenja (nekoliko nanometara u minuti) i niske katodne struje (oko 1 mA/cm^2) [28, 41]. S uvođenjem magnetrona, brzine nanošenja narasle su do 1 mm/min za raspršivanje metala, no sa smanjenjem broja iona koji bombardiraju površinu supstrata. Taj broj visokoioniziranih iona kao ključnog faktora u procesu u konstantnom je povećanju s ubrzanim napretkom ove tehnologije [41]. Veliki iskorak proveli su Window i Savvides [42, 43] u njihovoj studiji objavljenoj 1986. godine gdje su prvi pokazali mogućnost korištenja nebalansiranog magnetrona. Zaključili su kako nebalansirano magnetno polje može ubrzati proces nanošenja kao i povećati tok iona u plazmi, te su opisali 3 tipa magnetrona, o kojima će kasnije biti više riječi.

S takvim ubrzanim napretkom razvoja magnetronskog raspršivanja primjena dobivenih filmova našla se u raznim industrijskim granama, od prevlaka otpornih na trošenje i koroziju [44, 45], elektrolitskih ćelija [46], elektronike [13], solarnih ćelija [28], elektroničkih ekrana [47], arhitektonskog stakla [48], optike [6], katalizatora za svemirski program [49] i brojnih drugih. Zapravo ista tehnologija raspršivanja koristi se za nanošenje provodnika u mikroelektronici i kod nanošenja filmova na arhitektonsko, građevinsko staklo, što dovoljno govori o uporabljivosti ove tehnologije.

Jedna od prednosti magnetronskog raspršivanja nad ostalim PVD metodama je činjenica da metu nije potrebno grijati, što zapravo znači da je nanošenje prevlaka raspršivanjem termodinamički neravnotežan proces, a to čini magnetronsko raspršivanje vrlo konkurentnom metodom za dobivanje tankih filmova. S druge strane omogućeno je istovremeno nanošenje različitih materijala, legura, oksida i nitrida čije smjese nije moguće dobiti u ravnotežnim uvjetima. Dodatno je moguće, naizmjeničnim nanošenjem, stvoriti višeslojne i nanostrukturirane tanke prevlake. U tom smislu moguće je sažeti nekoliko prednosti magnetronskog raspršivanja u odnosu na ostale metode nanošenja prevlaka [7, 50]:

- moguće nanošenje raznih kombinacija materijala koji čine nanostrukturu prevlake, tvoreći tako višekomponentne prevlake, legure, kompozitne materijale, okside, nitride itd.;
- iznimna gustoća i homogenost nanesenog sloja;
- visoka adhezivnost za materijal supstrata;
- relativno velike brzine nanošenja;
- visoka čistoća formirane prevlake;
- moguće prevlačiti materijale koji su osjetljivi na povišene temperature;
- niži radni tlakovi;
- mogućnost modificiranja površine supstrata;
- meta je stabilan i dugotrajan izvor ionizacije;
- udaljenost i položaj supstrata i mete moguće je lako mijenjati.

3.1. Fizikalne osnove procesa

Raspršivanje se temelji na stvaranju plazme u uvjetima visokog vakuuma (10^{-2} do 10^{-8} mbar) gdje se nabijeni ioni iz plazme ubrzavaju prema tzv. "meti" (eng. *Target*), odnosno materijalu koji će se nanositi, a koji ujedno predstavlja negativno

nabijeno elektrodu. Visoki vakuum je neophodan jer je samo na takav način moguće izbjeći brojne sudare atoma ili molekula nakon njihovog izbacivanja iz mete.

Odvojeni materijal, odnosno njegovi atomi mete kondenziraju se na supstratnu podlogu drugog materijala - pozitivnu elektrodu.

3.1.1. Plazma

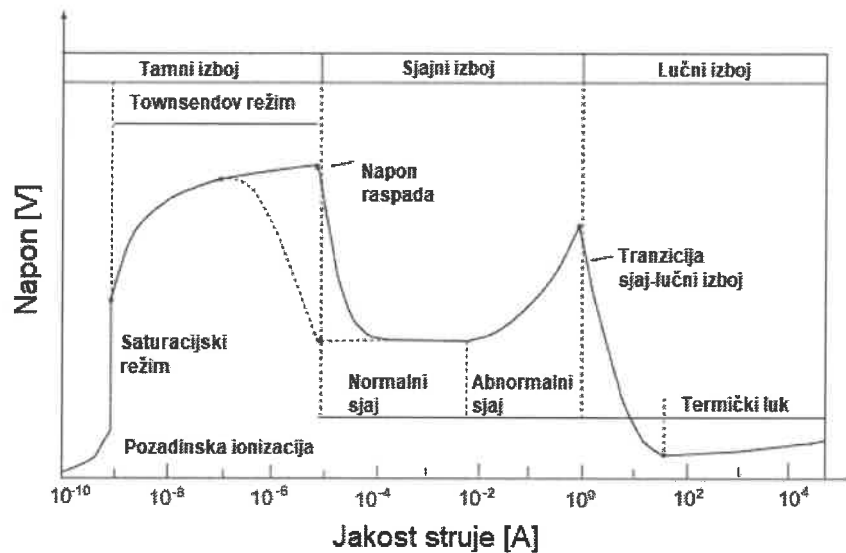
Radni plin za raspršivanje je argon čiji se atomi u vakuumskoj komori ioniziraju uspostavljanjem električnog naboja između negativne i pozitivne elektrode stvarajući pritom plazmu od iona, elektrona i atoma. Korištenje argona uglavnom je određeno njegovom relativnom masom, inertnošću, dostupnošću (ekonomski isplativ) i sposobnošću da lako prenese kinetičku energiju u kontaktu s drugim atomima. U plazmi stupanj ionizacije od nekoliko postotaka određuju uglavnom visokoenergijski sekundarni elektroni izbačeni s katode [36]. Ioni plina, ubrzani električnim poljem kreću se prema meti (katodi), sudaraju se s metom prenoseći kinetičku energiju te izbijaju atome mete u okolni prostor.

Atom mete bit će raspršen ako je prijenos energije u komponenti okomitoj na plohu veći od površinske energije vezanja, a koji je tipično u rasponu od 5 do 100 eV [29]. Takvi raspršeni atomi električki su neutralni, te putuju kroz prostor vakuumske komore do supstrata. To znači da će se dio materijala nanijeti i na okolni prostor komore, dok će se veći dio, zahvaljujući usmjerenom električnom polju kondenzirati na supstratu u obliku tankog filma i/ili nanostruktura, ovisno o materijalima mete i supstrata, te o parametrima nanošenja. Elektroni oslobođeni prilikom ionizacije, ubrzani su prema anodi i sudarajući se pritom s atomima plina, stvaraju nove ione i elektrone te tako održavaju izboj [7, 29].

Svrha ionizacije plina je održavanje protoka struje između pozitivne (anoda - supstrat) i negativne elektrode (katoda - meta) koje su postavljene na nekoj međusobnoj udaljenosti L . U tom smislu koristi se termin "izboj" (eng. *Discharge*) koji označava protok struje kroz plinoviti medij (u slučaju raspršivanja to je argon), tj. u paralelnom električnom polju konstantno se ioniziraju novi atomi i molekule plina koji pritom održavaju izboj te samim tim protok električne energije.

Slika 3.1. prikazuje ponašanje plazme u plinu, sa jasno vidljivim tamnim (tzv. tamni izboj - eng. *Dark Discharge*) i svijetlim područjima (tzv. sjajni izboj - eng. *Glow Discharge*), koja su prisutna pri niskim tlakovima. U stabilnom stanju elektroni koji dolaze od katode ubrzavaju se prema anodi i ioniziraju molekule plina. Dokaz ovome je karakterističan sjaj, tzv. tinjajući izboj, obično ljubičaste boje. Pozitivno nabijeni ioni plina koji se kreću prema katodi i bombardiraju njenu površinu dovode do formiranja sekundarnih elektrona (koji i dalje ioniziraju plin) i raspršuju nove ione. Elektroni brzo gube energiju uslijed sudara, pri čemu su napon i snaga koncentrirani u tamnim područjima. Ako se anoda pomiče u tamno područje, plazma nestaje, a raspršivanje se zaustavlja. Pri nižem tlaku plina tamna područja postaju šira zbog povećanja srednjeg slobodnog puta elektrona. Pri tome, primarni elektroni mogu prijeći put do anode, a da ne dođe do ionizacije plina. U skladu s time, pri tlakovima ispod 1 Pa, plazma raspršivanje se potpuno gasi. Kako se ovi fenomeni javljaju samo na niskim tlakovima, glavni uvjet za uspješno raspršivanje je korištenje efikasnije metode ionizacije, što je moguće jedino s magnetronom. U

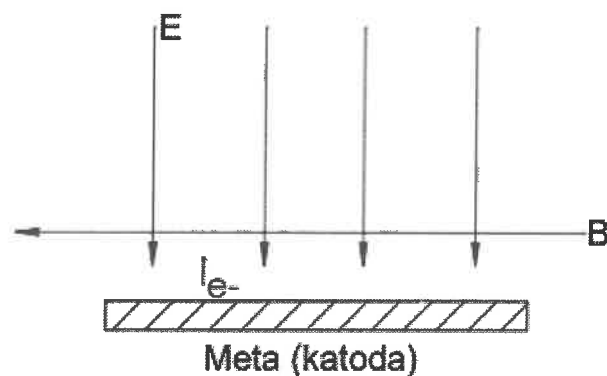
tom smislu magnetronsko raspršivanje predstavlja značajan napredak u odnosu na prvotno korištene izvore raspršivanja (dioda ili trioda).



Slika 3.1. Režimi nastajanja plazme u ovisnosti o jakosti i naponu struje [51]

3.1.2. Magnetron

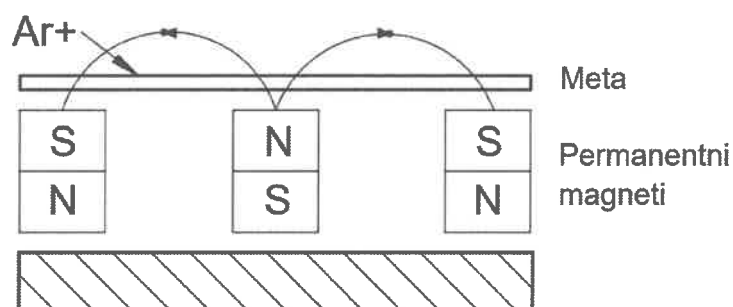
Kao što je već rečeno, u svrhu poboljšanja efikasnosti raspršivanja koristi se magnetron koji jakim magnetnim poljem zadržava nabijene čestice plazme u blizini površine mete. Magnetron može biti diodni izvor čestica u kojem magnetsko polje i katodna ploha imaju takvu konfiguraciju da se elektronska driftna struja zatvara u samu sebe, a koja zadržava plazmu u blizini materijala mete, samim tim povećavajući gustoću plazme te povećavajući brzinu raspršivanja i nanošenja prevlake. Zadržavanje elektrona određeno je smjerom driftne struje, koja je definirana izrazom $\sim E \times B$, što predstavlja tzv. "Hall-ov efekt", prikazan slikom 3.2. Indukcija magnetskog polja koji leži paralelno s katodom označava se s B , dok je E Hallov napon.



Slika 3.2. Silnice magnetnog i električnog polja uz metu

Driftnoj struji superponirano je cikloidno kretanje, prikazano na slici 3.3., gdje je radijus cikloide: $\rho = \frac{mv}{qB}$, a v je komponenta brzine elektrona okomita na silnice magneta. Radijus cikloide ρ je reda nekoliko milimetara pa je stoga zadržavanje u blizini mete vrlo efektno [52].

Pod utjecajem polja elektroni se zakreću u zavojitu putanju uzduž magnetnog toka u blizini mete (katode), umjesto da ubrzavaju prema anodi. Drugim riječima, cilj je primarne i sekundarne elektrone lokalizirati u relativno malom području oko katode te tako povećati vjerojatnost ionizirajućih sudara s atomima plina čime se istovremeno povećava efikasnost ionizacije [7], a zadržavanjem plazme u blizini mete sprječava se oštećivanje nanesenog filma na supstratu.



Slika 3.3. Raspored permanentnih magneta kod planarnog magnetrona

Svrha ovakve konstrukcije, odnosno kompleksne raspodjele magneta i usmjerenja polja, je smanjenje impedancije plazme zbog čega magnetron može raditi na znatno nižem naponu (500 - 600 V) od diodnog raspršivanja (koji rade s naponom od nekoliko kV) [53].

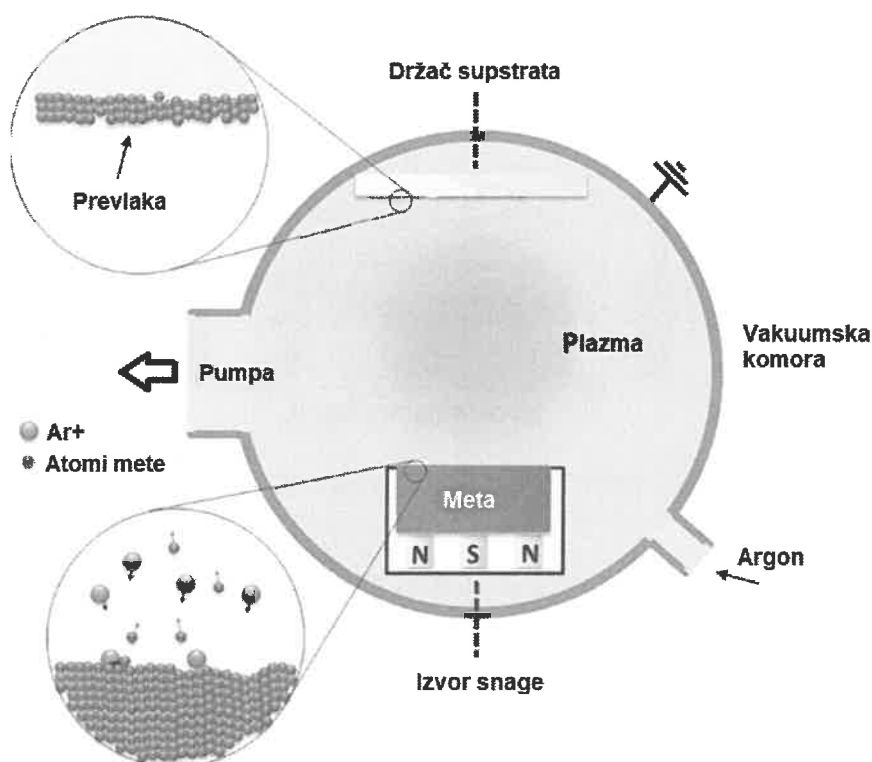
Postoji nekoliko različitih tipova i vrsta dizajna magnetrona, ali se svi zasnivaju na fizičkom principu usmjeravanja i zadržavanja elektrona u području katode. Planarni dizajn magneta često se koristi jer je vrlo jednostavan i može se napraviti u gotovo svim dimenzijama i koristiti u kontinuiranim procesima. Koriste se uglavnom trajni magneti, čija se geometrija prilagođava da bi se dobio pogodan raspored silnica magnetnog polja koje obuhvaćaju metu, te su permanentni magneti uglavnom postavljeni iza mete. U svrhu postizanja kontrole elektrona, magnetno polje mora imati minimalnu snagu od 20 mT [53].

Iako cilindrični i planarni magnetroni imaju različite geometrije, osnovni principi rada su isti. Za cilindrične magnetrone, konfiguracija magneta je nešto kompliciranija gdje postoji središnji magnetni pol u obliku diska i prstenasti pol, tako da magnetne linije sila između tih polova imaju kružnu simetriju. Međutim, ovakva konfiguracija ima svoje nedostatke, ponajprije jer snaga magnetnog polja oscilira na površini mete, te se smjer polja mijenja. Stoga je magnetno polje paralelno sa površinom mete samo u određenim točkama [54]. Drugi aspekt koji ide u prilog planarnom sustavu jeste jednostavnija konstrukcija sustava za hlađenje mete. S obzirom na fizikalnu prirodu procesa, izvor čestica (meta) značajno se zagrijava te je potrebno osigurati adekvatno hlađenje.

S aspekta uspješnog provođenja procesa, magnetroni moraju zadovoljavati nekoliko drugih značajki bitnih za korištenje:

- katoda mora efikasno provoditi električnu energiju;
- sustav držača katode mora imati hlađenje zbog visoke neefikasnosti procesa dobivanja plazme, gdje se 80% energije oslobađa kroz toplinu;
- izvor energije mora biti otporan na razlike tlakova koji nastaju u uvjetima visokog vakuuma;
- zbog visoke koncentracije plazme u blizini mete dolazi do erozije mete, te je potrebno osigurati što veće područje kako bi efikasnost bila što veća. Da bi se postigla najšira moguća zona erozije, teži se što većoj paralelnosti magnetnih silnica sa metom, dok magnetno polje mora imati sposobnost zadržavanja elektrona, što dodatno komplicira dizajn koji zahtijeva korištenje nekoliko odvojenih permanentnih magneta;
- poželjno je korištenje magnetrona u uvjetima konstantnog vakuuma, jer česte zamjene meta uzrokuju oksidaciju iste, a dodatno povećavaju troškove zbog dugotrajnog i skupog procesa stvaranja vakuuma. Za stvaranje vakuuma najčešće su potrebne dvije pumpe, a za postizanje vrlo visokih vrijednosti vakuuma neophodno je korištenje osjetljivih turbomolekularnih pumpi;
- bitno je da se osigura maksimalna konstantnost debljine dobivenih prevlaka, a koja izravno ovisi od tlaka procesa, udaljenosti između supstrata i mete, geometrije supstrata, načina kretanja te ostalih parametara rada [55].

Opisani princip rada može se prikazati na principijelnoj shemi na slici 3.4., gdje generator može biti DC izvor istosmjerne struje ili RF radiofrekventni izvor.

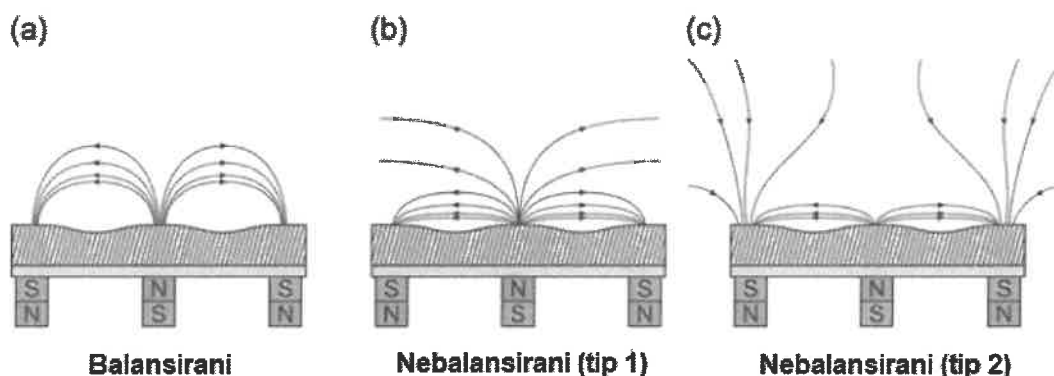


Slika 3.4. Principijelna shema rada uređaja za magnetronsko raspršivanje [56]

Razlikuju se uravnoteženi i neuravnoteženi, tj. balansirani i nebalansirani magnetroni, koji su kako je već ranije kazano, otkriveni prvi put 1986. godine. Klasični (uravnoteženi) magnetron (slika 3.5. a)) konstruiran je tako da se elektroni, a time i plazma, zadrže u blizini meta, pri čemu je interakcija elektrona sa supstratom minimalna. Balansirani magnetron razvijen je za primjenu u mikroelektronici, gdje izbijanje atoma rastućeg filma nije poželjno, ali se u skladu s tim koristi u većini drugih područja.

S druge strane, izbijanje atoma i iona u toku nanošenja tvrdih prevlaka je od ključnog značaja za formiranje prevlaka kompaktne mikrostrukture i dobre adhezije. Iz toga razloga su za tvrde presvlake pogodniji neuravnoteženi magnetroni kod kojih se plazma ne nalazi samo u blizini meta, već i u blizini supstrata [57]. Princip rada baziran je na jačanju ili slabljenju magnetnog fluksa kroz jedan od polova, što dovodi do nebalansiranosti magnetnog polja. Window i Savvides [43] prvi su definirali dva tipa nebalansiranog magnetrona, tip 1 i tip 2 (slika 3.5. b) c)). Kod tipa 1, sve magnetne silnice izviru iz centralno pozicioniranog magneta, ali neke od njih ne završavaju u rubno postavljenim magnetima. U ovom slučaju, nebalansirane silnice usmjerene su prema zidovima komore, što dovodi do smanjenja gustoće plazme oko supstrata.

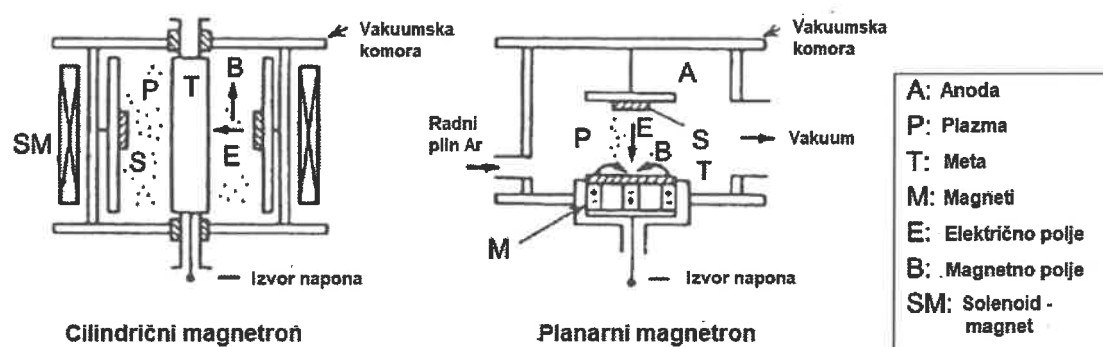
Kod tipa 2 sve silnice izviru iz rubnih magneta, ali neke ne završavaju u centralno postavljenom magnetu. Ove nebalansirane silnice pružaju se u područje oko supstrata pri čemu neki sekundarni elektroni mogu pratiti ove silnice od mete prema supstratu, pa plazma nije zadržana ispred katode (mete). Ove pojave dovode do značajnog povećanja gustoće struje iona u području supstrata [28], te je tada moguće kontrolirati rast i karakteristike prevlake pomoću kontroliranja prenapona na anodi.



Slika 3.5. a) balansirani i b), c) nebalansirani magnetroni [28]

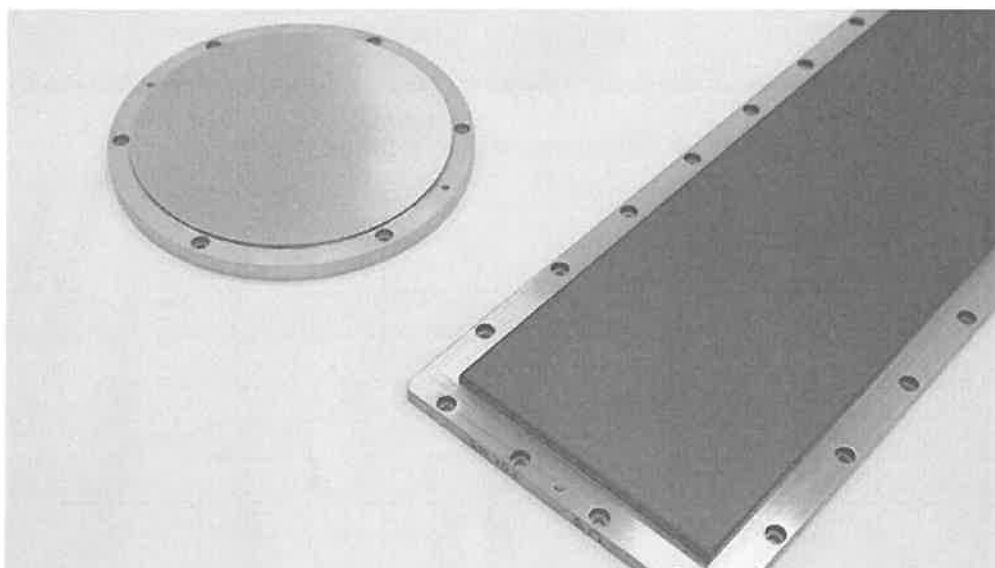
Raspored magneta unutar vakuumske komore može se ostvariti na dva načina, planarno i cilindrično [8], kako prikazuje slika 3.6. Planarni magnetron ima ravnu (planarnu) katodu koja je obično postavljena paralelno sa supstratom, dok su magneti postavljeni iza katode. Zbog jednostavne konstrukcije i dobre kontrole debljine filma planarni sustav je najjednostavniji za nanošenje filmova na ravne plohe, te je i najčešće u upotrebi. Planarna katoda može biti kružnog ili pravokutnog oblika, kako je prikazano na slici 3.7. Kod planarne kružne mete

driftna struja $E \times B$ biti će paralelna meti te će elektroni imati kružnu putanju oko mete i neće "pobjeći" izvan magnetnog polja osim ako se sudare s atomima plina.



Slika 3.6. Konstrukcija cilindričnih i planarnih magnetrona [27]

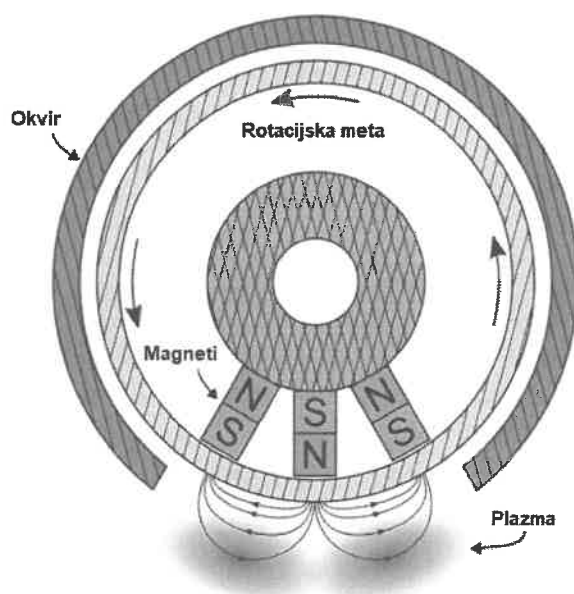
Konfiguracija magneta kod planarne pravokutne mete takva je da omogućuje kretanje elektrona oko rubova mete, te na taj način osigurava maksimalnu ionizaciju u području između permanentnih magneta. Zbog toga će se plazma formirati u trodimenzionalnoj formi torusa, što dovodi do kružnih erozijskih tragova na površini mete o kojima će kasnije biti više riječi.



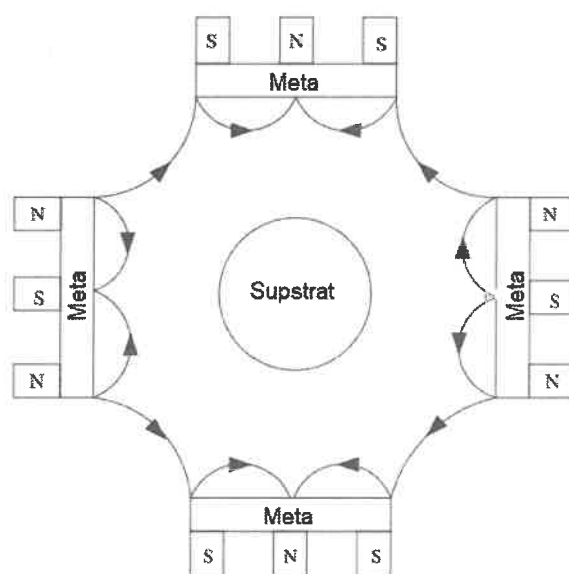
Slika 3.7. Planarne kružne i pravokutne mete [58]

Cilindrični magnetron zapravo označava cilindričnu katodu, gdje je površina katode u obliku valjka te se magnetno polje generira uzduž osi valjka. Supstratna podloga može biti postavljena unutar cilindra ili izvan njega, ovisno o dizajnu vakuumske komore. Koristi se za kružne ili slične trodimenzionalne površine te složene geometrije supstrata. Ovakav sustav sve je manje u upotrebi, ali postoje određene tendencije da se koristi za prevlačenje žica i šipkastih struktura [8].

Nešto drugačiju konfiguraciju cilindričnog magnetrona predložili su Wright i Beardow [59], kako bi se riješio problem slabe iskorištenosti mete, odnosno kako bi se povećale erozijske zone meta. Kod ove konfiguracije katodna meta je ustvari rotirajuća cilindrična cijev, te su magneti postavljeni unutar cilindra, kako prikazuje slika 3.8. Ovakav sustav omogućuje veću iskorištenost mete (i do 90% [28]) te samim tim i životni vijek mete, a neophodan je kod nanošenja prevlaka na velike površine za arhitektonsku i automobilsku industriju te za proizvodnju solarnih ćelija i panelnih ekrana.



Slika 3.8. Shema rotacijskog magnetrona [28]

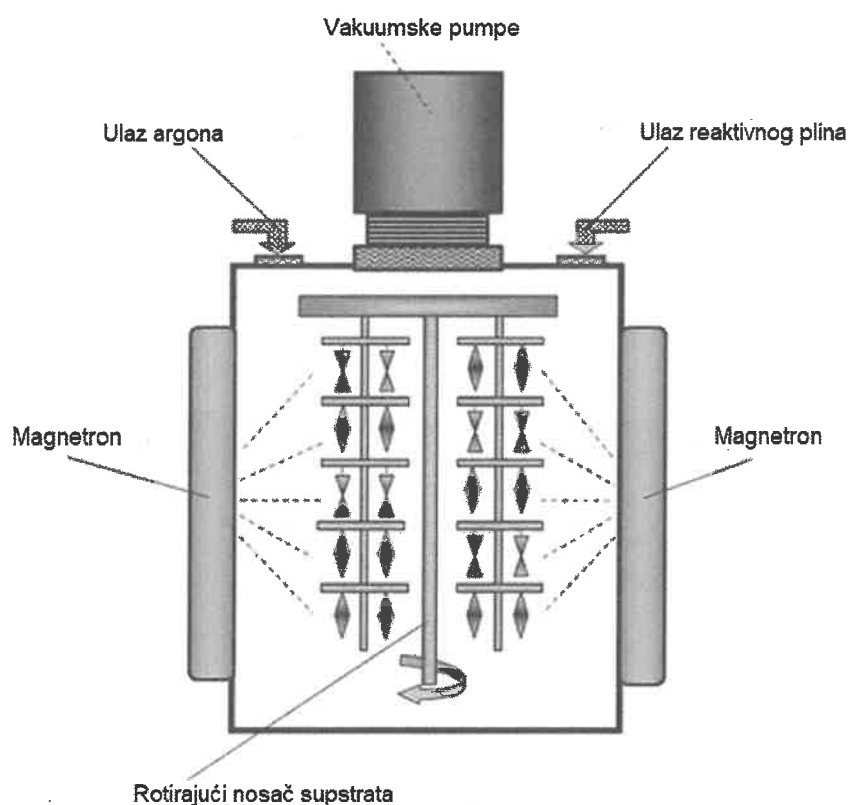


Slika 3.9. Shema industrijskog DC magnetrona [28]

Slika 3.9. prikazuje kompleksniju konfiguraciju cilindričnog magnetrona koja se sastoji od nekoliko planarnih meta, dok je supstrat okruglog oblika. Ovakvi magnetroni koriste se kod prevlačenja žica i ostalih sličnih supstrata, i to gotovo isključivo u industrijskim uvjetima.

Slika 3.10. prikazuje uređaj za magnetronsko raspršivanje prevlaka s dva magnetrona, koji se često koristi u industriji za nanošenje reaktivnih prevlaka na rezne alate. Za snažno magnetno sprezanje, koje omogućuje visoke ionske struje, magneti su raspoređeni u konfiguraciji sjever–jug.

Kako bi se dobilo relativno slabo magnetno polje, magneti su raspoređeni u konfiguraciji sjever–sjever ili jug–jug. Ovakvi sustavi zahtijevaju i zakretanje supstrata u jednoj ili dvije osi kako bi se omogućilo ravnomjerno nanošenje kod kompleksnih geometrija supstrata, kakve često imaju rezni alati, ali i različite druge vrste supstrata.



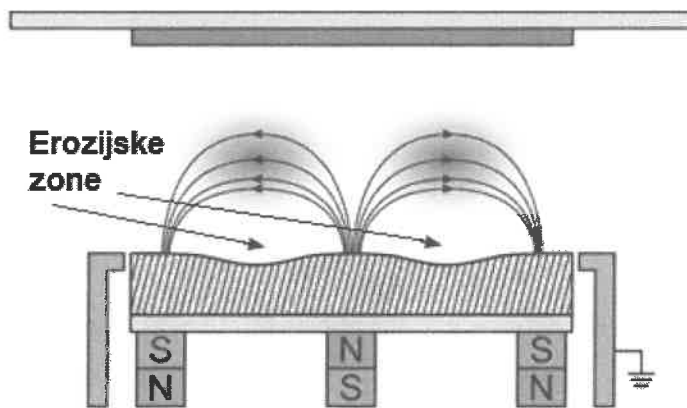
Slika 3.10. Dvostruki cilindrični magnetron [9]

Kompleksnost ovakvih konstrukcija, odnosno rasporeda i orijentacije magneta ima samo jednu svrhu - povećati stupanj ionizacije plina, odnosno održati efikasnost plazme. Naime, svi katodni procesi, pa i raspršivanje, zasnivaju se na upotrebi plazme i njenom efikasnom iskorištenju.

U magnetronu je plazma koncentrirana ispred mete. Zbog toga se u ovom području događa najjače bombardiranje, te posljedično veća erozija mete. Što je veća zona u kojoj dolazi do erozije, to je veći stupanj efikasnosti.

Položaj maksimalne erozije predstavlja područje gdje je komponenta magnetnog polja jednaka nuli [28]. Da bi se postigla najšira moguća erozijska zona, neophodno je postići da su magnetne linije skoro paralelne sa metom, dok polje treba imati takvu jakost da još zadržava elektrone.

Gledajući odozgo, erozijska zona je ustvari koncentrična kružnica, nalik trkaćoj stazi (eng. *Race-Track Profile*), što potvrđuje da raspršivanje atoma nije jednoliko po cijeloj površini mete, već najveći broj raspršenih čestica dolazi s uskog erozijskog dijela meta, a što je vidljivo sa slike 3.11.



Slika 3.11. Erozijske zone kod planarnih magnetrona [28]

Drugim riječima, elektromagnetsko polje uzrokuje redistribuciju elektrona, te se na površini mete pojavljuje udubljenje, nalik sedlu ako gledamo iz poprečnog presjeka.

Dubina te zone može se aproksimirati Gaussovom raspodjelom prikazanom na slici 3.12., a prema sljedećem izrazu:

$$Y = Ae^{-\frac{x^2}{2c^2}} \quad (3.1)$$

gdje je:

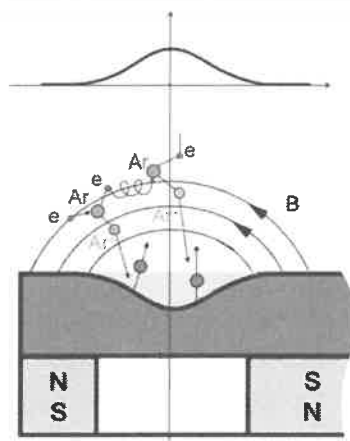
A dubina erozijske zone,

c koeficijent širine erozijske zone,

Y distribucija erozije,

x koordinata svake točke u horizontalnom smjeru.

Na slici 3.12 prikazana je Gaussova raspodjela erozijske zone na kružnoj meti.



Slika 3.12. Raspodjela erozijske zone na meti [60]

3.2. Konfiguracije magnetrona

Plazma se može dobiti korištenjem istosmjerne struje (eng. *Direct Current* - DC) ili radiofrekventnog izvora (eng. *Radio-Frequency* - RF). S tim u vezi, ovisno o izvoru snage za stvaranje plazme, razlikujemo četiri glavne metode magnetronskog raspršivanja:

- DC magnetronsko raspršivanje - DCMS;
- RF magnetronsko raspršivanje - RFMS;
- reaktivno magnetronsko raspršivanje;
- pulsno magnetronsko raspršivanje.

Imajući u vidu ove zahtjeve, razmotrit će se različite vrste magnetrona, te dati usporedni prikaz prednosti i nedostataka koje pružaju.

3.2.1. DC magnetronsko raspršivanje (DCMS)

Magnetronsko raspršivanje istosmjernom strujom ekonomski je najisplativiji i tehnički najjednostavniji proces nanošenja prevlaka raspršivanjem [61]. Kod ovakve konstrukcije sustava meta je ujedno i provodnik kod koje se procesi mogu vršiti s naponom od 70 V/cm^2 za tipičnu površinu materijala mete. Izvor snage je generator istosmjerne struje (napona do nekoliko kV), gdje je katodni dio spojen na metu, koja može biti površine od nekoliko desetina do nekoliko stotina četvornih centimetara. Magnetroni se napajaju negativnim naponom ($-U_T$) uz pomoć odgovarajućih uređaja za napajanje. Vrijednost primijenjene snage određuje se veličinom magnetrona i željenom brzinom raspršivanja. U početnoj fazi, tj. za "paljenje" magnetrona, potrebno je primijeniti relativno visok negativni napon u rasponu od 1 kV ili više [9]. Nakon ove faze "paljenja", napon magnetrona održava se u rasponu od -200 do -600 V , što odgovara standardnim uvjetima raspršivanja.

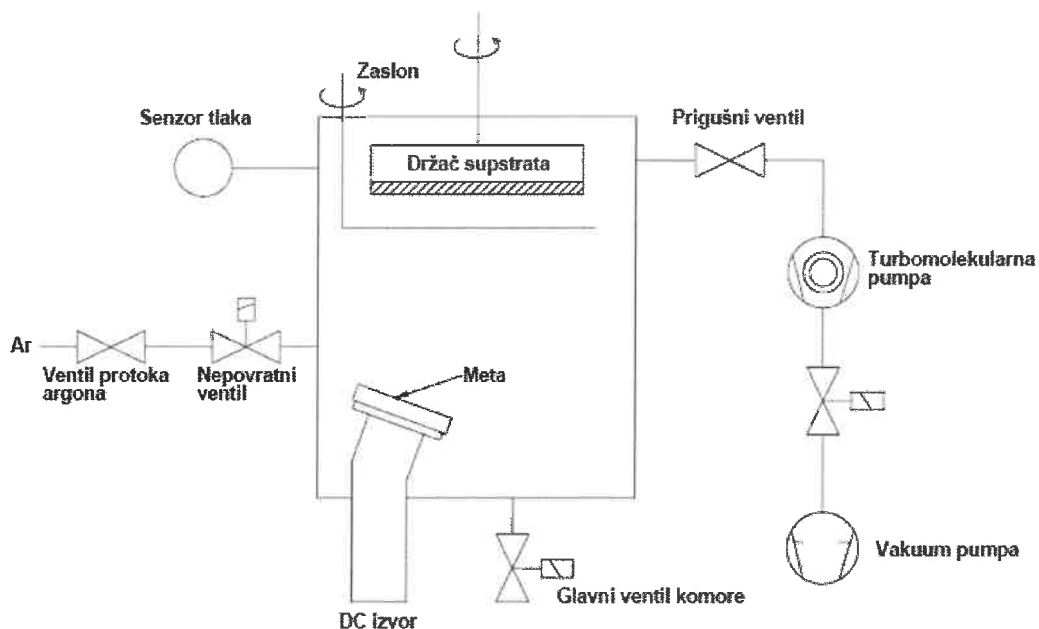
Regulacija ovog napona obično se automatski upravlja modernim uređajima za napajanje, koji također omogućuju rješavanje eventualnih električnih proboja na površini mete (pojava električnog luka) pomoću automatskog elektroničkog sustava za upravljanje lukovima

Kod izvora gdje je promjer mete 100 mm, snaga koja se može predati plazmi odgovara naponu od 5 kV. U tim uvjetima omogućene su brzine nanošenja od nekoliko mikrometara u minuti, što je posebno prilagodljivo industrijskim procesima [53]. Napon struje izravno je ovisan o dimenzije mete, gdje se najčešće koriste mete promjera 25,4 mm (2 inča), 50,8 mm (3 inča) itd., a za veće magnetrone i konstrukcije meta napon može doseći 50 kV.

Kao i kod ostalih magnetrona, gdje se princip rada zasniva na magnetnom polju koje se nalazi u prednjem dijelu mete, potrebno je koristiti veoma jaka magnetna polja ili tanje mete. U protivnom dolazi do povećanja impedancije izvora plazme, a izvor ima slično ponašanje kao kada se kao izvor koristi dioda [53].

Shema prikazana na slici 3.13. ilustrira tipičan planarni sustav s kružnom metom za DC magnetronsko raspršivanje, iako je moguće zamijeniti izvor napajanja s RF (radiofrekvencijskim) ili pulsiranim izvorom, ovisno o specifičnim zahtjevima procesa. Moguće je i unutar iste komore postaviti nekoliko držača mete, te tako nanositi višekomponente legure [62], pri čemu se na svaki držač postavi meta od drugačijeg materijala.

Unutar vakuumske komore koja ujedno predstavlja i uzemljenje sustava nalaze se ključne komponente sustava: držač supstrata, zaslon i držač mete.



Slika 3.13. Shema PfeifferVacuum sustava za raspršivanje

Držak supstrata spojen je vratilom na zasebni motor čime se ostvaruje rotacija držača, čime se omogućuje ravnomjerno nanošenje i izbjegava pojava zasjerenja.

Zaslon ima važnu ulogu tijekom inicijalnih faza procesa, osobito pri paljenju plazme. Njegova funkcija je spriječiti da raspršeni atomi dospiju na supstrat prije nego što se površina mete očisti od nečistoća i oksidnih slojeva. Ovaj postupak "predčišćenja" osigurava visoku homogenost i kvalitetu deponirane prevlake, minimalizirajući moguće defekte koji bi mogli nastati zbog kontaminacije mete.

Nakon čišćenja mete, što se može uočiti kroz rast napona, zaslon je moguće zarotirati te započeti proces nanošenja.

Vakuumski uvjeti, s osnovnim tlakom od približno 10^{-6} mbar (10^{-3} Pa) [9], postižu se pomoću dvije vrste vakuumskih pumpi: rotacijske pumpe i turbomolekularne pumpe. Rotacijska pumpa koristi se za postizanje grubog vakuuma, dok turbomolekularna pumpa omogućava stvaranje visokog vakuuma potrebnog za proces. Rad ovih pumpi pažljivo se kontrolira prigušnim ventilom, posebno tijekom puštanja argona u komoru. Prigušni ventil sprječava prekomjerno usisavanje argona, čime se osigurava stabilan tlak u komori i optimalni uvjeti za stvaranje plazme. Kontrola protoka argona, koji se tijekom depozicije održava na tlaku od oko 10^{-3} do 5×10^{-3} mbar (1 – 5 Pa), održava se putem sustava za regulaciju protoka plina, odnosno preciznim masenim protokomjerom (eng. *Mass Flowmeter*).

Ovakav sustav omogućava preciznu kontrolu parametara raspršivanja, poput tlaka, protoka plina i energije iona, što je ključno za postizanje željenih svojstava deponiranih prevlaka.

3.2.2. RF magnetronsko raspršivanje (RFMS)

DC magnetronsko raspršivanje ne može se koristiti za nanošenje prevlaka od materijala koji djeluju kao izolatori. Rješenje je pronađeno u primjeni radiofrekventne izmjenične struje [37]. RF magnetronsko raspršivanje razvijeno je kao metoda koja omogućava upotrebu dielektričnih materijala i metala. Osobito je važna primjena RFMS kod nanošenja prozirnih provodnih prevlaka [63].

Glavna prednost raspršivanja keramičkih meta (npr. ZnO) jeste lakše ostvarivanje stabilnih uvjeta nanošenja, nego što bi to bio slučaj kod reaktivnog raspršivanja, s obzirom na postojanje kisikovih atoma u prevlaci. Mana RFMS je smanjena brzina nanošenja te visoki troškovi izrade keramičkih meta, koje je zasada jedino moguće dobiti metalurgijom praha - sinteriranjem [64]

Izvor snage je radiofrekventni izvor napona (jačine od 0,5 do 1 kV) frekvencije veće od 0,1 MHz, najčešće od 13,56 MHz ili 27,12 MHz (što su dozvoljene frekvencije za industrijske ili medicinske svrhe), dok je srednja jakost gustoće iona reda veličine $0,1 \text{ mA/cm}^2$ [52]. Visokofrekventno polje u blizini površine mete ne utječe značajno na ione zbog njihove mase da bi oni mogli biti ubrzani prema površini. Elektron, međutim, zbog toga što je njegova masa otprilike tisuću puta manja od mase iona, ima dovoljno vremena da bude privučen prema površini mete tijekom kratkog vremena kada je meta na pozitivnom potencijalu.

Područje u kojem se to događa naziva se potencijal omotača (eng. *sheath potential*). Rezultat bombardiranja mete elektronima jest da se njezina površina duže vrijeme drži na negativnom potencijalu nego na pozitivnom, što omogućuje ionima da budu ubrzani prema površini mete, gdje posljedično izazivaju procese raspršivanja [9, 53].

U kapacitivnom uparenom sustavu dolazi do prekidnog napona, jer elektroda negativno reagira na kompenzaciju razlike napona i stvara negativni istosmjerni

napon na površini mete. Obzirom da su kapacitivne površinske elektrode uparene, kao supstrat se može koristiti ne samo materijal koji provodi električnu energiju već i izolator, primjerice keramički materijali, polimeri i sl.

Obično se iz tog razloga izvor serijski povezuje s varijabilnim kondenzatorom (25 - 2000 pF) da spriječi stvaranje i prolaz istosmjernog napona.

Konstrukcija i veličina RF uređaja slična je DC magnetronu, i može se opisati shemom ranije prikazanom na slici 3.13.

3.2.3. Reaktivno magnetronsko raspršivanje

Reaktivno magnetronsko raspršivanje (eng. *Reactive Magnetron Sputtering*) podrazumijeva i DC i RF metode nanošenja, s tim da se u vakuumsku komoru uz radni plin uvodi i neki drugi, reaktivni plin. Najčešće je to kisik ili dušik, ali mogu se koristiti i razni drugi plinovi. Tako primjerice reaktivnim raspršivanjem možemo dobiti razne vrste:

- nitrida (TiN, AlN, TiAlN, CrN, TaN, NbN, SiN_x...);
- oksida (Al₂O₃, SiO₂, In₂O, SnO₂, Ta₂O₅...);
- karbida uz dodatak propana, metana ili acetilena;
- različitih drugih spojeva, poput TiCN, SiCN...

Svaka vrsta raspršivanja je atomistički proces, u smislu da je većina čestica emitirana iz mete u obliku atoma, a ne molekula, neovisno radi li se o elementarnoj, čistoj meti ili nekoj vrsti legure [8]. Kemijske reakcije ovih atoma na putu od katode do supstrata su rijetke, ali je moguće da nanese atom na meti kemijski reagira s atomima nekog plina te tako stvori neku vrstu spoja na prevlaci. Primjer toga može biti raspršivanje aluminija u prisustvu kisika. Budući da je aluminij visoko reaktivan s kisikom, kada se raspršeni atom aluminija, u obliku "metala" deponira na podlogu supstrata, on će tada reagirati s kisikom i nastati će aluminijev oksid, što u suštini predstavlja reaktivno raspršivanje

Reaktivno magnetronsko raspršivanje ima izniman industrijski i tehnološki značaj s obzirom da je većina komercijalno korištenih prevlaka ustvari kompozitnog sastava. Uglavnom se kao izvor koristi neki od pulsnih modova raspršivanja, ali moguće je koristiti i DCMS i RFMS izvore napajanja.

Sam proces reaktivnog raspršivanja u DC sustavima značajno je jeftiniji od RF metoda zbog manjeg utroška energije, nižih cijena korištenih meta i bolje kontrole nanesenog filma, pa je i prevladalo korištenje čistih metalnih meta koje tek u komori magnetrona reagiraju s reaktivnim plinom.

Već opisani pristup, gdje je meta sačinjena od čistog metala, najčešće je korišten, no moguće je i nanositi prevlake kod kojih je meta u formi oksidnog ili nitridnog spoja. Takve mete (primjerice ZnO) kompliciranije su za korištenje, ponajviše zbog električne neprovodnosti brojnih oksidnih i nitridnih spojeva, pa je za korištenje takvih meta potrebno imati RF izvor raspršivanja.

Sastav nanesenog sloja kontrolira se količinom i protokom reaktivnog plina, koji je uglavnom kisik ili dušik. Optimalna koncentracija reaktivnog plina određena je:

$$kN_g/N_c > 1 \text{ reakcije na katodi} \quad (3.2)$$

$$kN_g/N_s > 1 \text{ reakcije na supstratu} \quad (3.3)$$

gdje je:

N_g - broj molekula reaktivnog plina koji bombardiraju jediničnu površinu katode ili supstrata u jedinici vremena,

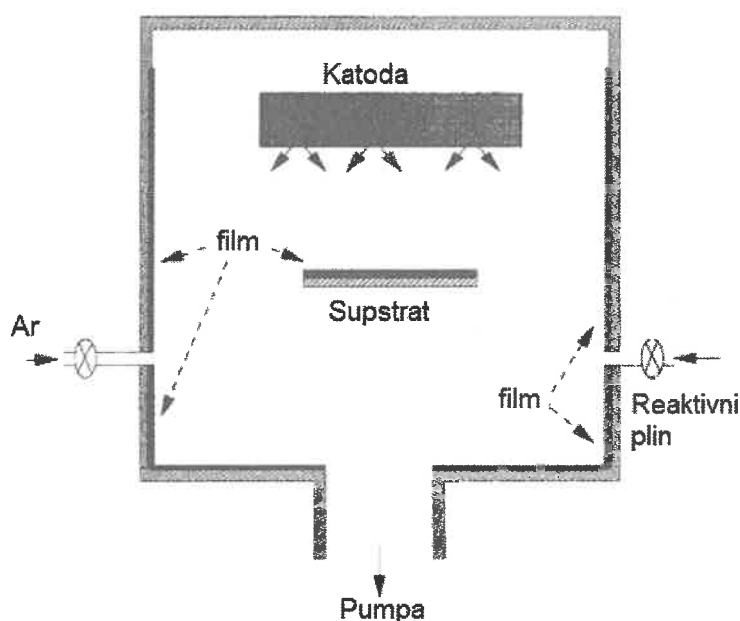
N_c - broj raspršenih atoma s jedinične površine katode u jedinici vremena,

N_s - broj nanesenih atoma po jedinici površine supstrata u jedinici vremena,

k - vjerojatnost reakcije katodnog materijala i reaktivnog plina [27].

Još jedan nedostatak je što dolazi do zasićenja ili "zatrovanja" (eng. *Poisoning*) mete, jer se tijekom povećanja protoka plina produkti reakcije nanose i na metu, ali i sama meta ima tendenciju da spontano reagira s reaktivnim plinom što efektivno dovodi i do zasićenja mete i povećanja parcijalnog tlaka zraka. Vrlo često proces inflektivne točke u kontrolnoj petlji dovodi da se proces odvija u nestabilnim uvjetima te zahtjeva izuzetnu kontrolu parametara nanošenja, posebno protoka plina.

Proces se može opisati principijelnom shemom prikazanoj na slici 3.14.



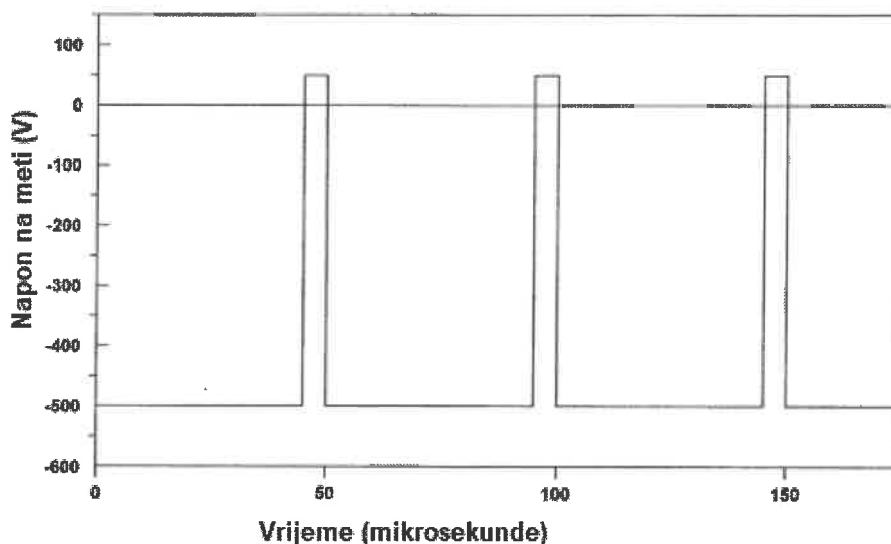
Slika 3.14. Reaktivno raspršivanje [8]

3.2.4. Pulsno magnetronsko raspršivanje

Pulsno magnetronsko raspršivanje (eng. *Pulsed Magnetron Sputtering* – PMS) i kasnije razvijeno [65] visokosnažno pulsno magnetronsko raspršivanje (eng. *High Power Pulsed Magnetron Sputtering* - HPPMS) iznimno su efikasne metode za nanošenje nanometarskih tankih filmova na različite vrste supstratnih podloga [53].

Pulsna metoda omogućava veoma dobru adheziju između prevlake i supstrata te visoku uniformnost debljine. Ova metoda raspršivanja pogodna je za deponiranje prevlaka na niskim temperaturama, jer ioni koji se raspršuju imaju dovoljno veliku energiju za povećanje brzine kristalizacije.

Pulsni impuls, koji može biti asimetrični bipolarni (prikazan na slici 3.15.) ili monopolarni [64], omogućava veću gustoću plazme i veću energiju nabijenih čestica u odnosu na DCMS raspršivanje. Pulsno raspršivanje asimetričnim bipolarnim pulsom razvijeno je s ciljem optimizacije nanošenja prevlaka sa svojstvom električnog izolatora, i to reaktivnim raspršivanjem [66]. Princip rada zasniva se na promjeni polariteta napona mete (negativni - pozitivni pol), pri čemu je negativni napon na meti veći 10% - 20% od pozitivnog, pa otuda riječ "asimetrični". Frekvencija izmjene je u opsegu od 10 do 250 kHz [64]. Tijekom izmjene polariteta, snaga na meti je konstantna, tj. nema ciklusa kad ne teče napon. Brzina nanošenja u asimetričnom bipolarnom pulsnom modu nalik je onoj kod DCMS nanošenja (iako manja), pa se ponekad ovo raspršivanje koje koristi asimetrični bipolarni puls naziva pulsno DC magnetronsko raspršivanje.



Slika 3.15. Asimetrični bipolarni puls [67]

Simetrični bipolarni pulsevi izmjenične struje mogu se koristiti kod reaktivnog raspršivanja oksidnih prevlaka s dvije različite mete, pa se to zove dvojno magnetronsko raspršivanje (eng. *Dual Magnetron Sputtering*) [68], a često se koristi kod prevlačenja većih ploha i supstrata [64]. Dvije mete najčešće se postavljaju jedna do druge te su povezane istim simetričnim izvorom bipolarnog

pulsa. Tada je jedna meta anoda, a druga katoda. Mete se zamijene kada se polaritet napona zamijeni. Ovaj pristup rješava jedan od problema kod raspršivanja izolatorskih prevlaka, a to je tzv. "nestajuća anoda" (eng. *Disappearing Anode Problem*) koji se javlja kada sve površine u vakuumskoj komori budu prevučene slojem izolacijske prevlake.

Oblik valne forme promjene pulsa može biti monopolarni, visokosnažni puls, pa se tada proces naziva visokosnažno pulsno raspršivanje (eng. - *High Power Pulsed Magnetron Sputtering* - HPPMS). Pulsiranjem snage na katodnu metu s visokim vrijednostima maksimalne gustoće snage može se dobiti velika gustoća elektrona u plazmi. Monopolarni impuls može biti samo jedan puls, ili složen od nekolicine pulseva, mikropulseva i ostalih modusa rada koji se ubrajaju u HPPMS. Kada je gustoća snage vrlo visoka, a radni ciklus kratak, tada se proces zove visokosnažno impulsno magnetronsko raspršivanje (eng. - *High Power Impulse Magnetron Sputtering* - HiPIMS) [64].

Brzina nanošenja je uglavnom znatno manja nego kod DCMS raspršivanja. Za HiPIMS raspršivanje različiti autori [69, 70] izmjerili su od 15% do 70% brzine nanošenja za iste karakteristike filma nego kod DCMS raspršivanja, što utječe na mogućnost industrijske primjene ove metode. Glavni razlog za male brzine nanošenja jest niska vrijednost radnog ciklusa, što limitira količinu plazme koja izbija atome mete, pa se ionizirane čestice vraćaju prema površini mete zbog utjecaja visokog negativnog napona katode.

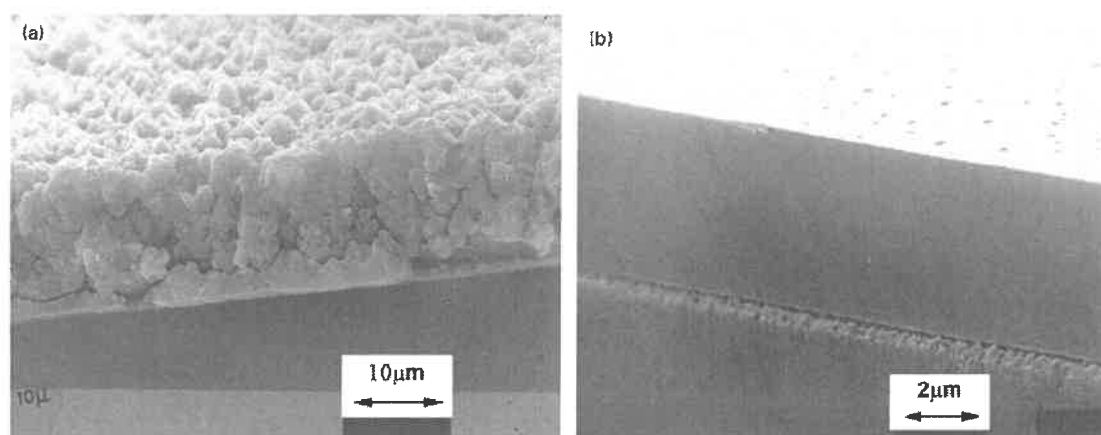
Nizak radni ciklus HiPIMS raspršivanja znači da je omjer vremena kada je sustav aktivan (pulsira) u odnosu na ukupno vrijeme ciklusa malen. To omogućava postizanje vrlo visokih trenutnih snaga (nekoliko puta veće nego kod ostalih metoda, vrijednosti oko $0,5 \text{ kW/cm}^2$ [69]) tijekom kratkih pulseva (1% do 3% ukupnog vremena [64]), dok ukupna prosječna snaga ostaje relativno niska. Frekvencija pulsa je u rasponu od 50 do 5000 Hz, dok je trajanje pulseva od 10 do 400 μs . Ovakvi izboji postižu visoke gustoće elektrona i uzrokuju snažnu ionizaciju plina.

Moguće je i monopolarne pulseve modulirati, odnosno produžiti trajanje radnog ciklusa (čime se smanjuje maksimalna gustoća snage), pa se takva konfiguracija naziva modulirano pulsno magnetronsko raspršivanje (eng. - *Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering* - MPPMS).

U prvim fazama pulsiranja u MPPMS modu (a to je nekoliko stotina mikrosekundi), vrijednosti snage su približno jednake onim kod DCMS moda, nakon čega slijedi visokosnažni impuls koji može trajati i do jedne milisekunde), i taj se rezultirajući impuls naziv makro-puls. Mijenjanjem parametara makro-pulsa, poput frekvencije i dužine radnog ciklusa moguće je utjecati na karakteristike dobivene prevlake [64].

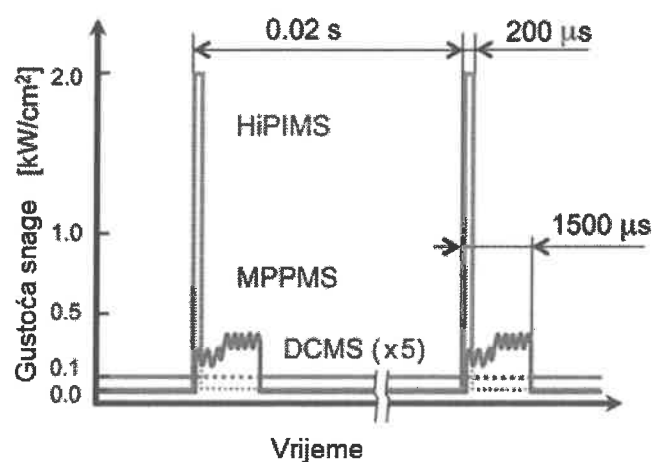
Pravilnim odabirom parametarskog impulsa (frekvencija, radni ciklus, radni napon) osiguravaju se radni uvjeti bez iskrenja. Iznimno dugotrajna stabilnost procesa, smanjena gustoća defekata, poboljšana svojstva prevlake, povećana brzina dinamičke promjene neophodne su za dobru adheziju nanesenih prevlaka. Primjer pravilnog odabira parametara vidljiv je sa slike 3.16., gdje je prikazana SEM analiza poprečnog presjeka aluminij - oksidne prevlake. Autori [71] su nanosili prevlaku reaktivnim DCMS (3.16. a)) i pulsним reaktivnim DC magnetronskim

raspršivanjem (3.16. b)), a gdje su modulirali trajanje i jakost pulseva. Uočena je iznimna homogenost poprečnog presjeka prevlake kao i smanjenja površinska hrapavost kada je korišteno pulsno raspršivanje.



Slika 3.16. Aluminij oksidne prevlake deponirane a) reaktivnim, b) pulsним reaktivnim DC magnetronskim raspršivanjem [71]

Slika 3.17. prikazuje usporedbu DCMS, HiPIMS i MPPMS načina rada s obzirom na gustoću snage isporučene na metu, uz uvjete jednake maksimalne snage ($P = 200 \text{ W}$) prilikom raspršivanja Nb mete promjera 50 mm.



Slika 3.17. Usporedba gustoće snage kod različitih vrsta raspršivanja [72]

4. KARAKTERIZACIJA I PARAMETRI RASPRŠIVANJA

Ovisno o primjeni, mogu se ispitivati električna, fizikalna, mehanička, kemijska i/ili optička svojstva tankih filmova, ali isto tako treba poznavati kratkoročnu i dugoročnu stabilnost procesa nanošenja, kako bi se osigurala trajnost gore navedenih svojstava. U tom smislu nužno je razumijevanje procesnih parametara raspršivanja i njihovih utjecaja na strukturalnu kvalitetu prevlaka.

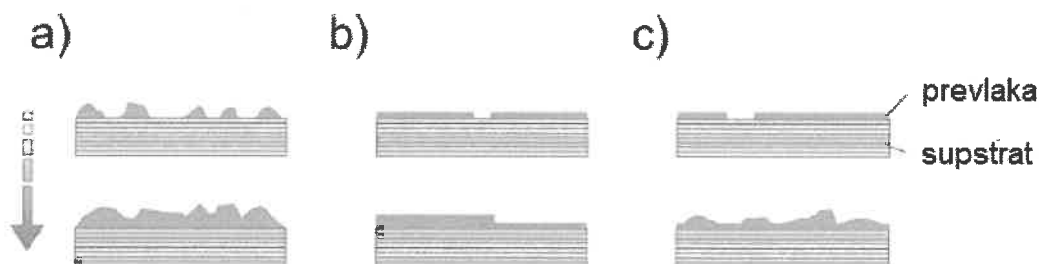
Strukturalna kvaliteta tankih prevlaka određena je [27]:

- kemijskim sastavom;
- kristalnom strukturom;
- kristalnom fazom;
- uniformnošću prevlake;
- kvalitetom površine;
- unutrašnjim naprezanjima prevlake.

Kemijski sastav ovisit će o kemijskom sastavu izvora raspršivanja - mete, kemijskom sastavu raspršenih atoma, radnog plina i eventualnih nečistoća, koeficijentu prijanjanja atoma, kemijskih reakcija na površini supstrata, difuzije i miješanja atoma prevlaka. Kristalna svojstva će ovisiti o stehiometriji i kompoziciji prevlake, nečistoćama, mobilnošću atoma u rešetki, faznom odvajanju, interkristalnim svojstvima prevlake i supstrata itd.

Proces nanošenja, odnosno rasta prevlaka (eng. *Growth Process*) može se raščlaniti kao proces nukleacije, potom površinske difuzije trodimenzionalnih nukleusa te formiranje mrežaste strukture i njezino naknadno popunjavanje kako bi se dobio kontinuirani sloj. Ovisno o termodinamičkim parametrima naslaga i površine podloge, početni stadiji nukleacije i rasta mogu se diferencirati kroz 3 specifična tipa, prikazana i na slici 4.1., [27]:

- otočni tip ili tzv. Volmer - Weber tip (slika 3.14. a));
- slojeviti tip ili tzv. Frank - van der Merve (slika 3.14. b));
- mješoviti tip ili tzv. Stranski - Krastanov tip (slika 3.14. c)).



Slika 4.1. Tipovi rasta prevlake a) Volmer - Weber, b) Frank - van der Merve, c) Stranski - Krastanov [73]

Razumijevanje i praćenje ovih tipova rasta ključno je za karakterizaciju prevlaka, s obzirom da bitno utječe na hrapavost prevlake, pa tako primjerice Frank - van der Merve tip omogućuju dobivanje glatke površine sa smanjenom hrapavošću, u odnosu na Volmer - Weber tip gdje je hrapavost značajno veća.

U uvjetima niske nukleacijske barijere (uvjeti rasta prevlake su povoljni) te visoke saturacije atoma prevlake, inicijalna gustoća nukleusa je velika te je njihova veličina manja. To rezultira glatkim prevlakama finog zrna koje su na malim debljinama kontinuirane i jednake debljine.

S druge strane, kad je nukleacijska barijera velika, odnosno, potrebna je veća energija atoma za formiranje inicijalnih zrna, tada se pojavljuju veća zrna manje gustoće na ukupnoj površini supstrata. To rezultira grubljim prevlakama, s većim zrnima, koja tek s većim debljinama dobivaju jednoliko i kontinuiranu formu. Hrapavost prevlake također može biti rezultat naprezanja koja se javljaju zbog različitog toplinskog ponašanja osnovnog materijala i materijala prevlake.

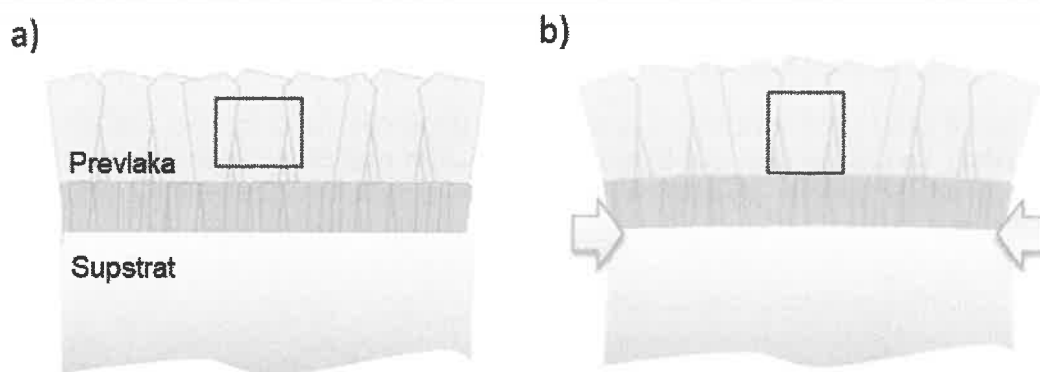
Gustoća je pritom važan faktor pri procjenjivanju fizikalne strukture filma. Uobičajeno ponašanje prevlaka je da se gustoća smanjuje sa smanjenjem debljine prevlake. Primijećene su razlike u vrijednostima debljine filma na kojima je gustoća datog filma jednaka onoj koju ima isti materijal, ali u puno većem volumenu [74]. Razlike se pripisuju uvjetima i parametrima nanošenja, ali i nesigurnostima u mjerenju i tehnikama mjerenja. Primjerice, za porozne prevlake koje se javljaju zbog miješanja materijala mete s nečistoćama unutar komore, gustoća prevlake može biti od 2% do 3% od gustoće istog materijala u većem volumenu.

Važna pojava je i adhezija prevlake, koja snažno ovisi o kemijskim svojstvima, topografiji površine, čistoći supstrata, mete i komore, te parametara raspršivanja. Adhezija je bolja s povećanjem adsorpcijske i kinetičke energije raspršenih atoma. Pritom i inicijalna gustoća zrna prevlake može značiti veću gustoću [74], pa postojanje više nukleacijskih jezgri može poboljšati prionjivost prevlake.

U takvim slučajevima korištenje supstrata manje hrapavosti, ili postojanje međusloja izrađenog od kompatibilnog materijala pojačat će adheziju filma za osnovni materijal.

Poznato je i kako se u prevlakama javljaju unutarnja naprezanja tijekom procesa deponiranja. Naprezanja mogu biti posljedica ili različitih toplinskih svojstava materijala i/ili različitih kristalnih struktura materijala, a obično se radi o tlačnim naprezanjima, kako je prikazano na slici 4.2.

Slika 4.2. a) shematski prikazuje sustav prevlaka - supstrat bez zaostalih naprezanja, a crveni kvadrat označava promjene koje se događaju kada je prisutno preostalo tlačno naprezanje (4.2. b). Kada se prevlaka komprimira u smjeru paralelnom s podlogom, crveni pravokutnik se širi u okomitom smjeru. To se može dogoditi tijekom hlađenja nakon depozicije (ili toplinske obrade) ako se podloga skuplja više od prevlake.



Slika 4.2. a) prevlaka bez unutarnjih naprezanja
b) tlačno naprezanje prevlake [56]

Elastična energija pohranjena u prevlaci posljedica je naprezanja, te se gustoća elastične energije u_v može izraziti:

$$u_v = \frac{\sigma^2}{2E} \left[\frac{J}{m^3} \right] \quad (3.4)$$

gdje je E [GPa] Youngov modul elastičnosti.

Gustoća elastične energije po jedinici površine u_s može se izraziti kao:

$$u_s = u_v d = \frac{d\sigma^2}{2E} \left[\frac{J}{m^2} \right] \quad (3.5)$$

gdje je d debljina nanesenog filma.

Ako je u_s veće od adhezivne energije, deponirani film će se oljuštiti s podloge. Za datu energiju adhezije postoji kritična debljina prevlake iznad koje će nastupiti ljuštenje prevlake.

4.1. Učinak (iscrpak) raspršivanja

Efikasnost raspršivanja opisuje se veličinom koja se zove učinak ili iscrpak raspršivanja (eng. *Sputtering Yield*), označava se slovom Y i definirana je kao broj raspršenih atoma mete po upadnom ionu određene kinetičke energije [30].

Drugim riječima, učinak raspršivanja je omjer emitiranih čestica i incidentnih čestica [8]. Raspršivanje je moguće za bilo koju incidentnu vrstu, uključujući atome, ione, elektrone, fotone i neutrone, kao i za molekule. Učinak raspršivanja biti će jednak neovisno bombardira li površinu mete atom ili ion jednake energije, zato što se raspršivanje oslanja na izmjenu fizikalnog momenta i kinetičke energije od incidentne čestice do površinskog atoma, što je neovisno o naboju te čestice.

Učinak raspršivanja ovisi o energiji i masi upadnog iona, masi atoma mete, kutu upada, energijama vezanja na površini mete, ali je gotovo neovisan o temperaturi., što ostavlja dosta prostora pri istraživanju pojedinih vrsta prevlaka. Na višim

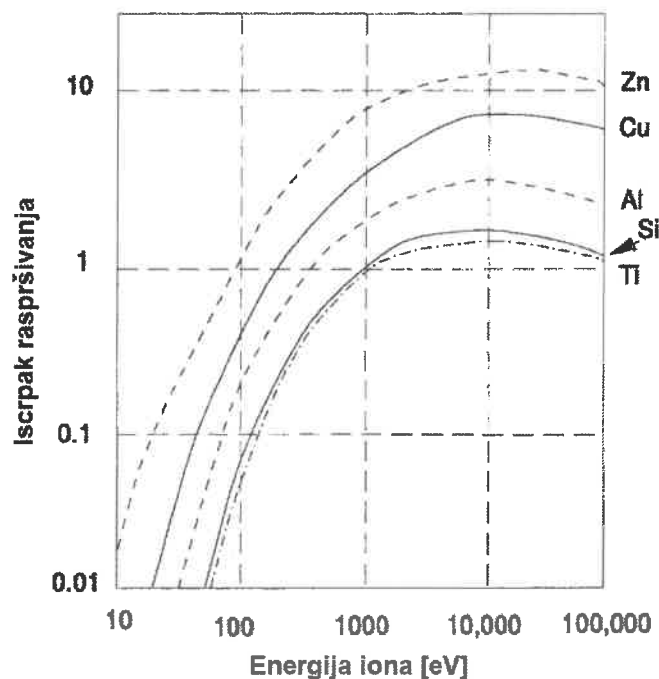
energijama efikasnost raspršivanja opada, što je posljedica veće dubine prodiranja iona u metu i manje disipacije energije u površinskim slojevima.

Kao što je prikazano na slici 2.3. u uvodnom poglavlju, raspršivanje nastaje uslijed kaskadnih sudara unutar čvrste tvari, što rezultira protokom atoma mete, od kojih se neki kreću prema površini mete. Dio tih atomâ koji dopiju na površinu s energijama većim od energije vezanja na površini bit će izbačeni iz kristalne rešetke, tj. raspršeni. Neki od dolaznih iona raspršiti će se s površine mete i stoga neće doprinijeti procesu raspršivanja.

U ovom kontekstu, pojam "učinak raspršivanja" pruža vrijedne informacije. Ova veličina definira se kao broj raspršenih atoma (uključujući materijal izbačen u obliku iona, molekula i klastera) po dolaznoj čestici.

Drugim riječima, to je mjera učinkovitosti raspršivanja mete za danu masu dolazne čestice.

Slika 4.3. prikazuje ovisnost učinka raspršivanja o specifičnoj energiji iona argona, za neke materijale poput titana, aluminija, silicija, bakra i cinka.



Slika 4.3. Učinak raspršivanja kao funkcija energije iona argona [27]

Uočeno je kako određene skupine kemijskih elemenata imaju veći učinak raspršivanja nego neke druge.

Dokazano je kako je to povezano s popunjenom *d* ljuskom, pa tako metali poput bakra, zlata i srebra imaju visok učinak raspršivanja jer popunjena *d*-ljuska ovih

elemenata rezultira specifičnim međuatomskim vezama koje olakšavaju oslobađanje atoma s njihove površine tijekom raspršivanja [75].

Nasuprot tome, elementi s "najotvorenijim" elektronskim strukturama (manje popunjene *d* - ljuske) slabije otpuštaju atome tijekom raspršivanja. To može biti posljedica jakih međuatomskih veza ili manje povoljne distribucije energije za oslobađanje atoma.

U tablici 4.1. dan je prikaz učinka raspršivanja za različite materijale ovisno o energiji argonovih iona, gdje se može uočiti kako je za određene materijale, poput već navedenih zlata i srebra, učinak raspršivanja uvijek veći nego za neke druge materijale poput aluminija ili kobalta.

Tablica 4.1. Učinak raspršivanja različitih materijala u ovisnosti o energiji argonovih iona [76]

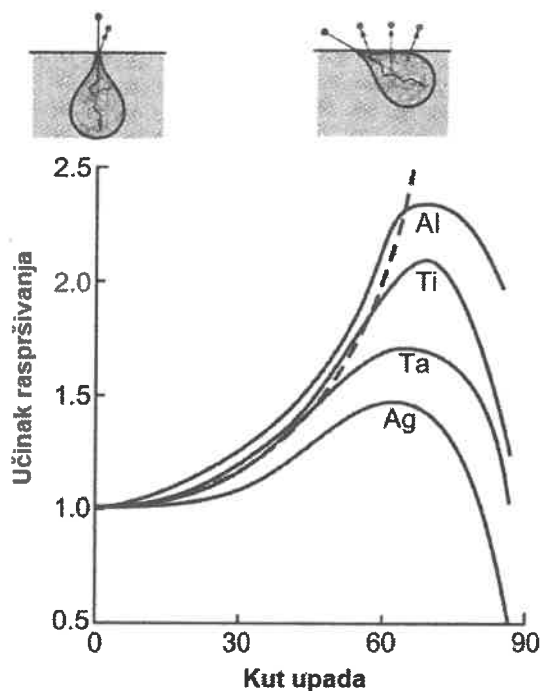
Meta	100 eV	200 eV	300 eV	600 eV
Al	0,11	0,35	0,65	1,24
Si	0,07	0,18	0,31	0,53
Ti	0,08	0,22	0,33	0,58
V	0,11	0,31	0,41	0,70
Cr	0,30	0,67	0,87	1,30
Fe	0,20	0,53	0,76	1,26
Co	0,15	0,57	0,81	1,36
Ni	0,28	0,66	0,95	1,52
Cu	0,48	1,10	1,59	2,30
Mo	0,13	0,40	0,58	0,93
Pd	0,42	1,00	1,41	2,39
Ag	0,63	1,58	2,20	3,40
Ta	0,10	0,28	0,41	0,62
W	0,068	0,29	0,40	0,62
Ir	0,12	0,43	0,70	1,17
Pt	0,20	0,63	0,95	1,56
Au	0,32	1,07	1,65	2,53

Učinak raspršivanja također ovisi o kutu upada incidentnih atoma, odnosno kuta raspršenja. Kod materijala koji imaju visok učinak raspršivanja (npr. Au, Ag, Cu...), značaj tog kuta je manji, odnosno manja je povezanost kuta upada i učinka raspršenja. S druge strane, materijali sa slabijim učinkom raspršenja (npr. Ta, Mo, Fe...) pokazuju snažnu ovisnost između učinka raspršivanja i kuta raspršivanja [77].

Na slici 4.4. prikazana je ovisnost učinka raspršivanja (relativnog) od kuta incidentnih iona za materijale mete od aluminija, titana, tantala i srebra. Učinak raspršivanja raste s rastom kuta incidentnih iona, te postiže maksimalne vrijednosti između 60° i 80° .

Vidljivo je s dijagrama kako je za srebro, koje inače ima velik učinak raspršivanja, ovisnost znatno manja nego za druge materijale.

Za većinu materijala primjećen je ubrzani pad učinka raspršivanja za kuteve veće od 80° . Isprekidana linija na dijagramu (slika 4.4.) predstavlja kosinusnu ovisnost o učinku raspršivanja za vrijednosti kuta od 0° do 50° .



Slika 4.4. Ovisnost učinka raspršivanja o incidentnom kutu upada iona [78]

4.2. Vjerojatnost nanošenja

Vjerojatnost nanošenja zapravo je pojam koji označava omjer stvarno nanesenih atoma na supstrat i ukupan broj atoma emitiranih s katode

Broj nanesenih atoma može se aproksimirati umnoškom jakosti struje izboja, učinka raspršivanja i vremena nanošenja, a taj broj može biti točan do 20%, te je

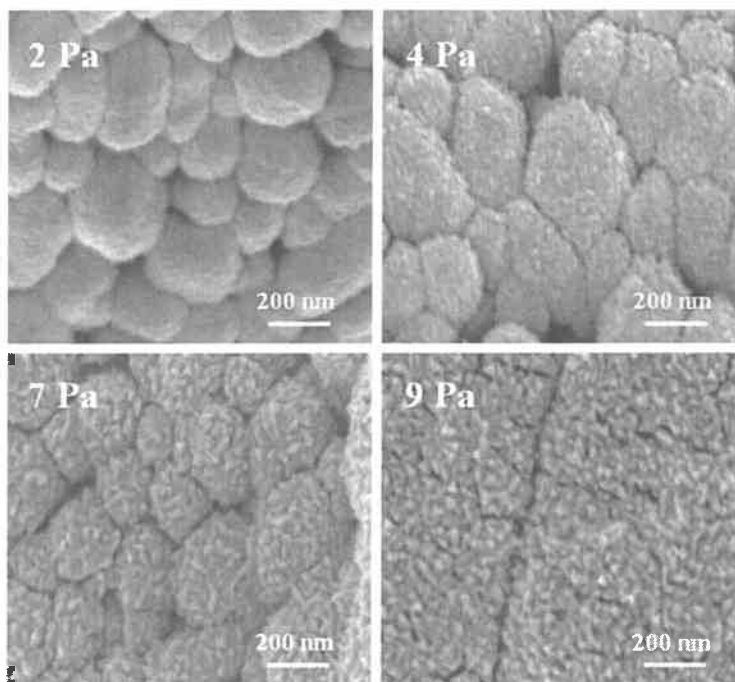
znatno limitiran točnim učinkom raspršivanja Y . Također, vrši se i korekcija tog broja od 5 do 10% s obzirom na izvjestan broj sekundarnih elektrona koji uzrokuju dodatno nanošenje [8].

4.3. Radni plin

Kao što je spomenuto ranije, kod nanošenja metala kao radni plin se koristi čisti (99,99%) argon, koji se u komoru uvodi putem kontroliranog ventila. Vakuumska komora pritom bi trebala biti što čišća, bez rezidualnih ostataka, vodenih para i slično.

Utjecaj protoka argona, i posljedično, radnog tlaka, u komori tijekom nanošenja iznimno je bitan parametar pri nanošenju prevlaka raspršivanjem. S porastom tlaka radnog plina u vakuumskoj komori raste i gustoća ionske struje [30], a time i brzina nanošenja, ako tlak nije previsok. S druge strane, povećanje tlaka dovodi do jače povratne difuzije raspršenih čestica na katodi i komori, što je nepoželjan efekt koji smanjuje brzinu nanošenja. Zato je potrebno optimizirati tlak u sustavu, ovisno o materijalu prevlake, supstrata, konfiguraciji magnetrona te ostalim parametrima procesa [36].

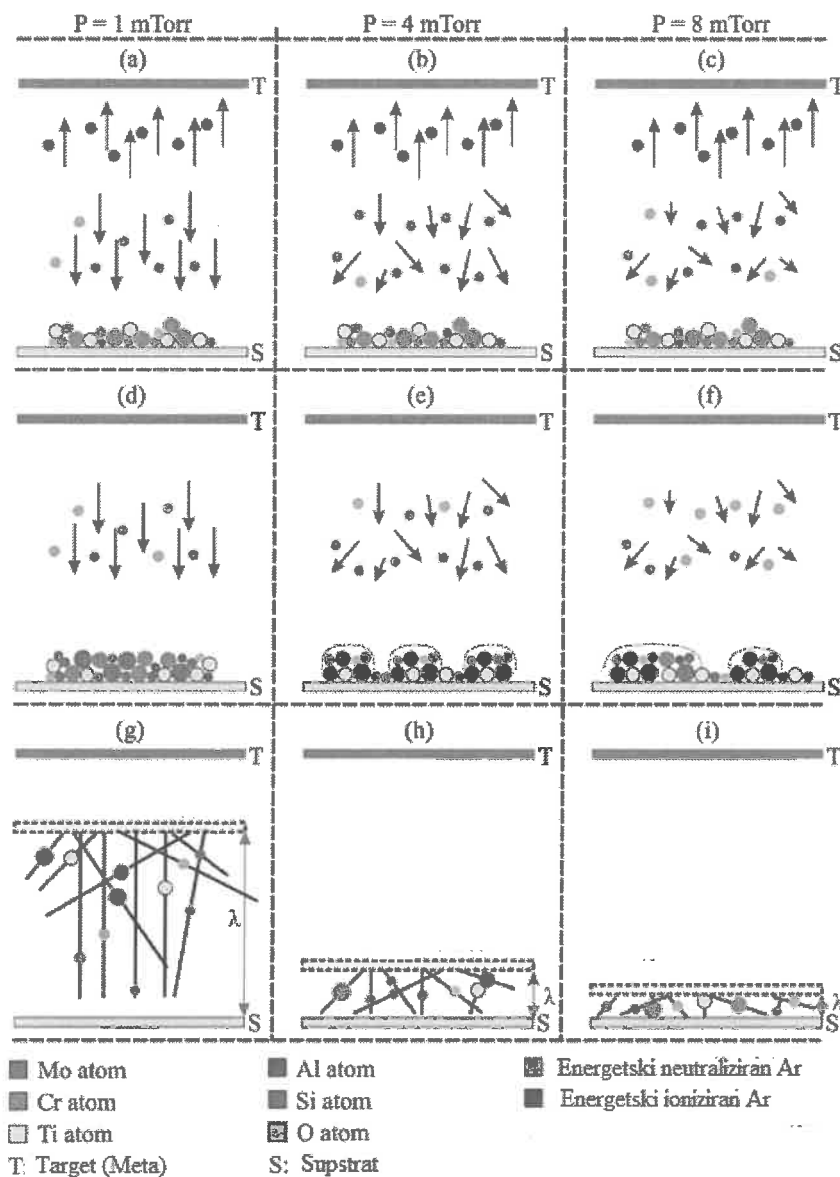
Brojni autori ispitivali su utjecaj tlaka argona na karakteristike prevlake, iako je bitno napomenuti da svi parametri u kombinaciji konačno utječu na tražena svojstva. Slavcheva et al. [79] ispitivali su utjecaj radnog tlaka - odnosno tlaka argona na strukturu i morfologiju prevlaka od platine. Varirajući tlak od 2 do 13 Pa utvrdili su kako tlak od 9 Pa daje optimalne rezultate za primjenu tih prevlaka u katalitičke svrhe. Slika 4.5. prikazuje utjecaj tlaka raspršivanja na morfologiju površine prevlake.



Slika 4.5. SEM slike morfologije Pt prevlaka u ovisnosti o tlaku argona

Kod nekih drugih kombinacija prevlaka i supstrata, autori su došli do saznanja da na određene karakteristike prevučених PEMFC (eng. *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*) elektroda (elektrode u vodikovim gorivim ćelijama s polimernom membranom) [80] više utječe kontrola radnog plina (protok i tlak), nego snaga raspršivanja, i to zbog smanjenog kinetičkog (aktivacijskog) otpora u ispitivanim gorivim ćelijama.

Utjecaj tlaka argona uvelike će ovisiti i o vrsti materijala mete, odnosno nanesenog filma, što su pokazali Behravan et al. [81] nanoseći prevlake od visoko entropijske legure AlCrSiTiMoO, gdje su proučavali kako ioni argona bombardiraju metu, te se elastično odbijaju prema supstratu, što je prikazano na slici 4.6.



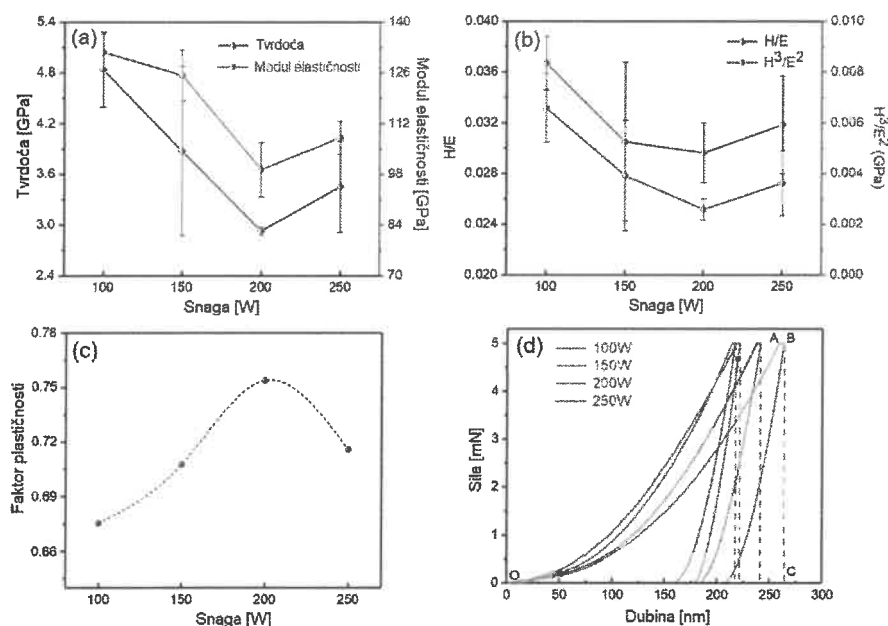
Slika 4.6. Utjecaj radnog tlaka argona na pojavu sekundarnih iona [81]

Slika 4.6. prikazuje utjecaj radnog tlaka na topografiju i rast nanesenih slojeva, gdje stupac 1 prikazuje nanošenje pri tlaku od 1 mTorr, srednji stupac pri tlaku od 4 mTorr, a stupac 3 pri tlaku od m mTorr. Na slikama 4.6. a), b) i c) prikazani su sudari iona argona u metu, te neutralizacija istih koji se odbijaju elastično prema supstratu.

Slike 4.6. d), e) i f) ilustriraju modificiranu površinu nastalu zbog sekundarnih iona argona. Slike 4.6. g), h), i) predstavljaju učinak srednjeg slobodnog puta na putanju atoma prema površini supstrata, pri čemu se hipotetski pretpostavlja da je izvor atoma za prevlaku (meta) jednako velik kao srednji slobodni put. Zaključeno je kako maseno teži (Mo, Cr, Ti) elementi uzrokuju više sekundarnih iona argona koji se odbijaju od mete. S obzirom da je atomska masa argona veća nego Al i Si, postotak sekundarnih iona argona je zanemariv, dok je energija tih iona izravno u vezi s naponom između elektroda te količine argonovih iona, odnosno radnog tlaka.

4.4. Snaga raspršivanja

S obzirom da je snaga raspršivanja lako mjerljiv parametar kod većine sustava za raspršivanje, te je brzina nanošenja proporcionalna snazi, onda se depozicija prevlaka raspršivanjem može okarakterizirati mjereći brzinu nanošenja prevlake s obzirom na količinu utrošene snage, koja je najčešće mjerena u vatima (W), kao što je vidljivo sa slike 4.7.. Dobivene brojke ovise o vrsti sustava, konfiguraciji meta - supstrat, drugim operativnim uvjetima, pa je neki autori [27] ponekad izražavaju mjernom jedinicom Angstrom po minuti po vatu [$\text{\AA}/\text{min}/\text{W}$].



Slika 4.7. Tvrdća i elastičnost Cr prevlake u ovisnosti o snazi raspršivanja [82]

Vidljiv je utjecaj snage raspršivanja ne samo na sam proces nego i na krajnje karakteristike prevlake, što će biti detaljno pojašnjeno u poglavlju 4 ovog rada. Treba istaknuti rad autora Shi et al [82] koji su nanosili Cr prevlake na austenitni čelik PCrNi1MoA koristeći DC magnetronsko raspršivanje, pritom varirajući snagu u rasponu od 100 do 250 W.

Autori su dokazali kako snaga ima značajan efekt na adheziju, površinsku hrapavost, modul elastičnosti, tvrdoću i općenito mikrostrukturu i veličinu zrna prevlake.

Na slici 4.7. prikazan je isječak iz istog rada dobiven mjerenjima mehaničkih karakteristika prevlake poput tvrdoće i elastičnosti.

Općenito govoreći, povećanjem snage (bilo DC ili RF izvora) povećava se energija iona argona koji bombardiraju površinu mete, povećavajući pritom broj raspršenih atoma [83], a što izravno utječe na brzinu nanošenja prevlake [84].

4.5. Raspodjela debljine prevlaka

Raspodjela nanesenih čestica prevlake na supstratu ovisi o nekoliko faktora, poput kutne distribucije čestica, sudara raspršenih čestica i molekula plina te oblika i konstrukcije mete. No s druge strane, raspodjela debljine filma se procjenjuje s obzirom na pretpostavku da se kutna distribucija čestica ponaša po kosinusovom zakonu, slično kao vakuumsko isparavanje, dok su sudari čestica obično zanemareni.

Kod planarnog magnetrona raspodjela debljine filma može se odrediti sljedećim izrazom [27]:

$$d/d_0 = \frac{1+(S/h)^2}{2(S/h)^2} \left[1 - \frac{1+(L/h)^2-(S/h)^2}{\sqrt{[1-(L/h)^2+(S/h)^2]^2 + 4(L/h)^2}} \right] \quad (3.6)$$

gdje je:

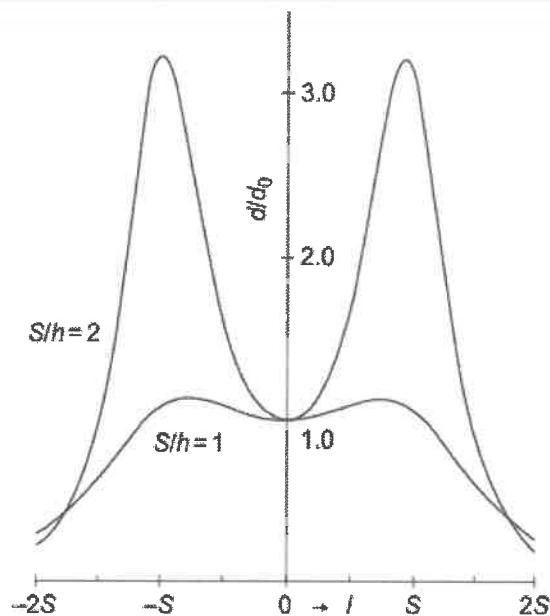
d - debljina na udaljenosti L od centra supstrata;

d_0 - debljina na centru;

S - radijus mete;

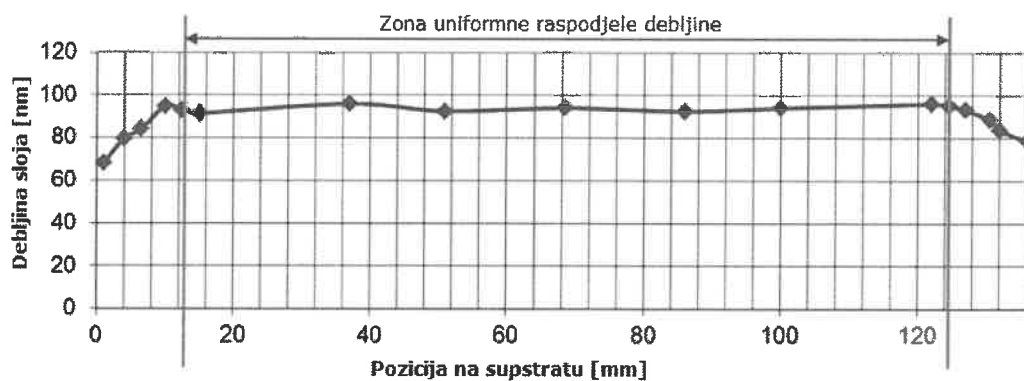
h - udaljenost mete od supstrata.

Na slici 4.8. prikazan je tipičan graf raspodjele debljine nanesenog sloja za planarne konfiguracije magnetrona.



Slika 4.8. Tipična raspodjela debljine sloja na supstratu [27]

Zapravo oblik magnetnog polja i katode uzrokuje nejednaku distribuciju debljine nanosenih slojeva. Dobivena debljina prevlake ne bi smjela varirati više od 15% na sredini i na rubovima supstrata, što se može vidjeti sa slike 4.9.



Slika 4.9. Raspodjela nanosene prevlake na supstratu [23]

4.6. Temperatura supstrata

Iako temperatura supstrata nema presudnu ulogu kod procesa raspršivanja, tj. fizikalno gledano temperatura nema efekt na pojavnost raspršivanja čestica, ipak se u posljednje vrijeme često razmatra temperatura supstrata u svrhu dobivanja određenih karakteristika prevlaka. Može se kazati kako se mijenjanjem temperature supstrata pokušavaju dobiti određene kemijske ili metalurške reakcije u kontaktnoj zoni supstrat - prevlaka te na taj način poboljšati kristalizaciju,

orijentiranost i veličinu zrna te neke druge karakteristike, kao npr. koercitivnost (magnetno zadržavanje).

Na preniskim temperaturama slaganje atoma koji dolaze na površinu supstrata neće rezultirati kvalitetnim svojstvima prevlake. Razlog tome je što su deponirani atomi jače međusobno vezani nego što su vezani za supstrat, što znači da nemaju dovoljnu lateralnu pokretljivost na površini. To može dovesti do formiranja tzv. "otoka" (eng. *Island Formation*) i, posljedično, praznina unutar deponiranog sloja, što negativno utječe na svojstva prevlake, poput gustoće, tvrdoće i adhezije.

Pri višim temperaturama supstrata, lateralna pokretljivost deponiranih atoma povećava se zbog vibracijske energije, čime se minimiziraju gore spomenuti negativni učinci. Vibracijska energija može se također kompenzirati povećanjem intenziteta iona koji udaraju o površinu supstrata. U tom slučaju, ono što temperatura ne postiže, nadoknađuje energija iona. Međutim, energije iona ne bi smjele prelaziti približno 100 eV ($U_B = -100$ V), jer se u protivnom deponirani sloj može početi ponovno raspršivati, uzrokujući oštećenja slojeva [9].

Također je poznato [67] da bombardiranje ionima, kao i temperatura supstrata tijekom depozicije, značajno utječu na strukturu filma.

No, temperaturu podloge izrazito je teško kontrolirati. Kod konvencionalnih sustava raspršivanja supstrat se postavlja na držač na kojem je postavljena određena vrsta kontrole temperature, obično neka vrsta termopara. Međutim, toplina se na supstrat prenosi i sa mete zbog njenog zagrijavanja tokom procesa, te bombardiranjem visokoenergetskih sekundarnih elektrona koji udaraju na površinu supstrata. Kod ranije korištenih RF diodnih sustava temperatura supstrata znala je dosezati i do 700 °C bez dodatnog grijanja [27]. Zbog toga je u sve kasnije razvijene sisteme raspršivanja uvedeno obvezno hlađenje katode, odnosno mete, što je smanjilo zagrijavanje supstrata. Bombardiranje sekundarnim elektronima riješeno je tako što se supstrat spaja na negativni prenapon (eng. "*bias*") pa se elektroni odbijaju od površine supstrata.

Također, potrebno je razlikovati temperature supstrata prije i tijekom depozicije. Temperatura prije depozicije je bitna jer je u mnogim primjenama potrebno očistiti (degasirati) uzorke koji će biti prevučeni.

Svi metalni materijali sadrže zarobljene plinove, i oni se mogu osloboditi tijekom nanošenja uslijed povišenih temperatura i procesa adsorpcije izazvanih ionima, što može dovesti do neželjenih svojstava prevlake, poput smanjene adhezije, neuspješnih kemijskih reakcija na površini i slično. Kako bi se to spriječilo potrebno je provesti degasiranje u uvjetima visokog vakuuma. Ovisno o vrsti prevlake i materijalu koji se prevlači koriste se temperature u rasponu od 100 °C do 400 °C [9]. Kod previsokih temperatura uvijek postoji rizik od rekristalizacije materijala, primjerice kod reznih alata od brzoreznog čelika. Zbog takvih utjecaja temperature na sve vrste materijala, potrebno je oprezno birati i vrstu supstrata i vrstu nanošenja prevlake.

Temperatura tijekom depozicije također se mora pratiti i održavati konstantnom. To je ključno za postizanje ispravne brzine kemijskih reakcija i kvalitete prevlake.

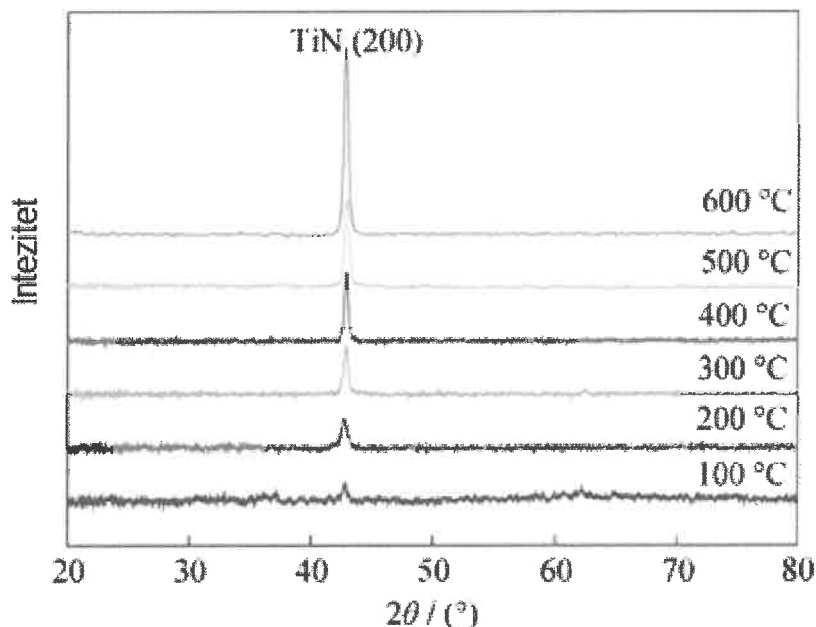
Obično je ova temperatura niža od temperature degasiranja, odnosno, kreće se oko 20 °C do 600 °C [9].

Postoji nekoliko načina regulacije temperature supstrata, a neki od njih su:

- izravno grijanje unutar komore, primjerice termoparom;
- grijanje plazmom, tj. energijom koju emitiraju i apsorbiraju ioni (i eventualno elektroni) koji udaraju o supstrat tijekom depozicije;
- infracrveno grijanje uz pomoć *in situ* postavljenih infracrvenih radijatora ili kroz infracrveno - propusne prozore;
- radiofrekvencijske tehnike.

Važnost temperature obrađuje rad autora Wang i Lai [85] koji su nanosili TiN prevlake na kvarcni supstrat koristeći reaktivno DC magnetronsko raspršivanje, u rasponu temperatura mete od 200 °C do 600 °C.

Autori su zaključili kako temperatura ima značajan utjecaj na veličinu zrna, hrapavost površine, reflektivnost prevlake te električnu otpornost. Na slici 4.10. prikazana je XRD analiza slojeva TiN prevlake pri različitim temperaturama supstrata.



Slika 4.10. XRD analiza TiN prevlake nanosene na različite temperature supstrata [85]

Može se zaključiti kako grijanje supstrata omogućuje stvaranje uređenih struktura prevlake zbog pojačane površinske difuzije deponiranih atoma. Povišena temperatura supstrata utječe na kemijsko vezanje, ali i smanjuje koeficijent nanosenih atoma na supstrat jer povećava vjerojatnost otkidanja već nanosenih

atoma čime se smanjuje brzina nanošenja. Tip supstrata (kristalni, amorfni, nanostrukturirani...) može utjecati na morfologiju prevlake, a time i na raspored formiranih nanočestica, dok izostanak rotacije supstrata može uzrokovati anizotropnost strukture prevlake.

5. PREGLED PRETHODNIH ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju koje sadrži pregled istražene literature, razvrstat će se istraživanja po materijalu prevlake, s obzirom da to najviše utječe na područje primjene i tražene karakteristike prevlake, a da je pritom korištena metoda nanošenja DC magnetronsko raspršivanje.

5.1. Platina

Platina je široko rasprostranjen materijal zbog svojih izuzetnih katalitičkih i antikorozivnih svojstava, te se koristi u medicinskoj i bio-industriji, dijelova za gorive ćelije, senzore itd. Međutim, visok trošak ovog materijala uvjetuje pronalaženje boljih način iskorištenja, među kojim su se pokazale razne metode nanošenja prevlaka. Tako su Quiñones et al. [86] deponirali platinu na staklene supstrate koristeći DC magnetronsko raspršivanje i elektrokemijske metode, pritom uspoređujući karakteristike prevlaka. SEM analizom uvidjeli su da platinski tanki filmovi deponirani raspršivanjem imaju bolju uniformnost od elektro-deponiranih platinskih prevlaka. AFM mjerenja su pokazala da veličina zrna platinskih tankih filmova značajno ovisi o vrsti supstrata i debljini filma.

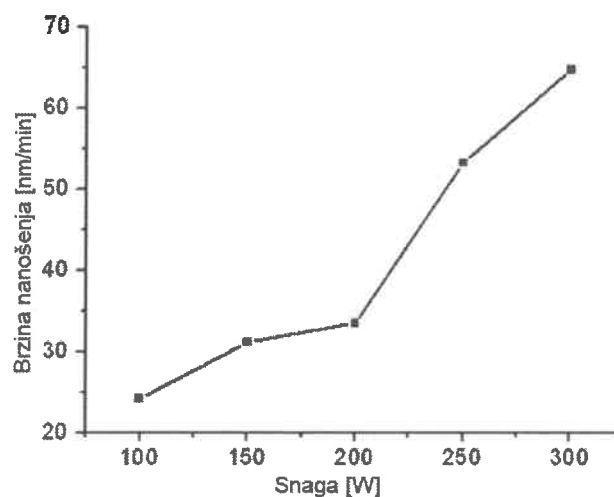
Slavcheva et al. [79] istraživali su utjecaj radnog tlaka u procesu magnetronskog raspršivanja na površinsku strukturu i morfologiju nanesenih slojeva platine na supstrat od hidrofobnog ugljičnog papira. Ispitivali su i elektrokemijsko ponašanje nanesenog sloja s obzirom na početnu hipotezu o mogućnosti korištenja ovih prevlaka kao katodnih elemenata u elektrolitičkim ćelijama. Varirali su radni tlak u rasponu od 2 Pa do 13 Pa te koristeći difraktografsku metodu (XRD) i pretražni elektronski mikroskop (SEM) ispitivali morfologiju površine. Katalitičke karakteristike ispitivane su metodama linearne i cikličke voltametrije. Dobiveni rezultati ukazali su na snažan utjecaj tlaka raspršivanja na površinsku mikrostrukturu i orijentaciju kristala, što u konačnici utječe na elektrokemijsku efikasnost prevlake. Najbolje performanse u smislu korištenja filma kao elektrode postignute su s nanošenjem filma na tlaku od 9 Pa. Također, dokazano je i da malim varijacijama režima raspršivanja možemo optimizirati morfologiju prevlake te posljedično povećati njenu katalitičku aktivnost i iskoristivost, a sve u svrhu smanjenja korištenja plemenitih metala koji su neophodni kod izrade elektrokemijskih katalizatora.

Slavcheva et al. [87] ispitivali su utjecaj parametara magnetronskog raspršivanja, i to snage istosmjernje struje, tlaka argona i debljine nanesenog sloja na strukturu i morfologiju prevlaka od platine, te njihove katalitičke aktivnosti prema redukciji u vodenim otopinama. Svojstva nanesenih filmova na supstratima od stakla ispitivana su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) i XRD metode, a korištene elektrokemijske metode jesu ciklička voltametrija i polarizacija. Dokazali su da slabija snaga i veći tlak raspršivanja dovode do mehaničkih stabilnih kristalnih Pt prevlaka. Optimalni parametri prema autorima su tlak argona od 68 mTorr i snaga od 100 W. Prevlake nanese ovim parametrima pokazuju homogenu i dobru razvijenu stupčanu strukturu, dok je najbolja katalitička iskoristivost pokazana za prevlake debljine od 120 nm do 130 nm.

5.2. Titan

Briois et al. [88] ispitivali su mogućnost korištenja Pt-Ti prevlake kod gorivih članaka te su provjeravali utjecaj jakosti struje tijekom procesa raspršivanja. Mjerena je koncentracija titana tijekom nanošenja dvokomponente prevlake Pt-Ti na supstrat od aluminijske koristeći DC magnetronsko raspršivanje. Koncentracija titana varirana je od 0% do 47% u funkciji jakosti struje na meti. Strukturalna i kemijska svojstva provjerena su XRD metodom i pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM). Autori su otkrili da su sve prevlake koje sadrže više od 4% Ti amorfne, dok ostale kristaliziraju kao plošno-centrirana kubna (FCC) struktura platine. Primjećeno je da nakon toplinske obrade žarenjem u trajanju od 2 sata sve prevlake dobiju FCC strukturu sa kristalizacijskom temperaturom u ovisnosti o sastavu titana. Kod koncentracije titana veće od 32%, pojavljuje se oksidna faza TiO_2 . Mjerena je i električna otpornost nanosenih filmova i na sobnoj temperaturi je manja od $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, te se povećava s porastom temperature. Primijećeno je i da električna i morfološka svojstva, neovisno o žarenju, ostaju stabilna za prevlake debljine veće od 100 nm.

Jin et al. [19] nanosili su čiste titanove prevlake na stakleni supstrat pomoću DC magnetronskog raspršivanja, pri čemu su konstantnim držali tlak argona na 1,7 Pa te vrijeme nanošenja od 4 minute. Snaga je varirana u opsegu od 100 W do 300 W. Mikroskopom atomske sile (AFM) promatrali su topografske karakteristike prevlake poput veličine zrna, vrste strukture, hrapavosti itd. Amorfna mikrostruktura je zabilježena kod snaga od 100 W do 150 W, te se tranzicija u kristalnu mikrostrukturu događala na snazi od 200 W. Povećanje zrna nanosenog titana primjećeno je s porastom snage od 200 W do 300 W, dok je na vrijednosti snage nanošenja od 300 W primjećena tranzicija kristalne strukture u heksagonalni tip rešetke. Autori su zaključili kako veće snage nanošenja rezultiraju nelinearnim povećanjem brzine nanošenja Ti filmova, prikazanom na slici 5.1. Primjećeno je i kako hrapavost površine prevlake ima tendenciju rasta s povećanjem snage od 100 W do 250 W pa zatim pada s maksimalnom vrijednosti od 300 W.

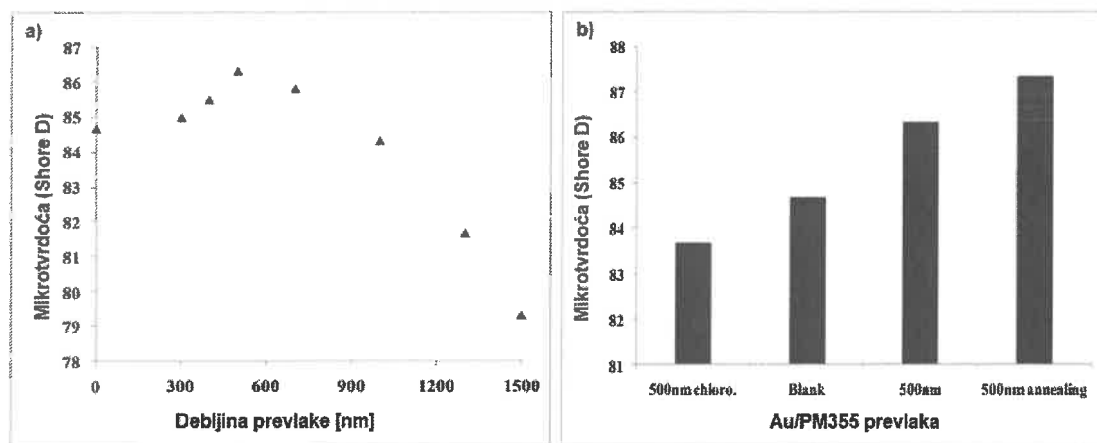


Slika 5.1 Ovisnost brzine nanošenja Ti u ovisnosti o snazi raspršivanja [19]

Jeyachandran et al. [89] su nanosili titanske prevlake DC magnetronskim raspršivanjem na silicijske i staklene supstrate varirajući pritom snagu raspršivanja u opsegu od 75 W do 150 W. Pritom su varirali i tlak raspršivanja od 1,1 Pa do 3,3 Pa te bazni vakuum komore od 4×10^{-4} Pa do 13×10^{-4} Pa. Svojstva prevlake provjeravana su XRD metodom te pretražnim elektronskim mikroskopom i mikroskopom atomske sile (AFM). Autori su zaključili da koristeći minimalne vrijednosti snage (75 W) te visokog baznog tlaka (13×10^{-4} Pa), neovisno o ostalim parametrima, dobivaju značajnu nitridaciju prevlake, te dodatno, uz visok radni tlak (3,3 Pa) rezultira prozirnim titan-oksидnim filmom, te su prevlake pod tim parametrima bile izraženo amorfne. S druge strane, s većim vrijednostima snage i baznog vakuuma primjetili su pojavljivanje samo oksidnih slojeva. Koncentracija oksidne faze smanjivala se s povećanje snage i smanjenjem baznog vakuuma. Dodatno, pod ovim uvjetima nanoseni filmovi imali su izraženu kristalnu strukturu. Autori zaključuju kako postoji značajna veza između parametara nanošenja te kemijskih i fizikalnih svojstava prevlake. Naglašavaju kako metalna i kristalizirana titanova prevlaka može biti ostvarena uz bazni vakuum od 4×10^{-4} Pa, snagu u rasponu od 125 W do 150 W te radni tlak u rasponu od 1,1 Pa do 2 Pa.

5.3. Zlato

Radwan et al. [90] ispitivali su električna svojstva Au filmova nanosenih magnetronskim raspršivanjem na polimerne supstrate. Različite debljine filmova su dobivene (od 300 nm do 1500 nm) te su ispitivani električna otpornost i provodnost u svrhu određivanja optimalne debljine sloja. Određeni uzorci su potom žareni te zračeni snopom dušikovih iona te je ispitivana mikrotvrdoća, a za sve uzorke provedena je SEM analiza morfologije različitih uzoraka u svrhu određivanja utjecaja žarenja i debljine filmova na kristalnu strukturu. Autori su zaključili kako je za otpornost i provodnost filmova optimalna debljina 500 nm, te kako žarenjem mogu dobiti još veću provodnost za istu debljinu prevlake., što je vidljivo sa slike 5.2. Zaključili su i kako je naknadnim tretmanom prevlaka, poput žarenja te zračenja dušikovim ionima moguće dobiti značajno izmijenjene karakteristike prevlake.



Slika 5.2. Ovisnost mikrotvrdoće: a) o debljini prevlake, b) o vrsti supstrata i toplinskoj obradu prevlake [90]

Antonaia et al. [91] provjeravali su svojstva prevlaka od zlata nanesenih magnetronskim raspršivanjem na supstrat od nehrđajućeg čelika s ciljem poboljšanja optičkih i toplinskih svojstava, s hipotezom da se ove prevlake mogu koristiti za solarne ćelije. Usporedili su svojstva prevlaka nastalih nanošenjem zlata izravno na nehrđajući čelik, te nanošenjem uvođenjem međusloja od volframa, koji bi služio kao svojevrsni adaptivni sloj. Testom vučenja (eng. *Pull Test*) dokazali su povećanje adhezije prevlake korištenjem volframovog međusloja. Morfološkom i strukturnom analizom došli su do zaključka da međusloj volframa služi kao nukleacijski izvor atoma zlata te povećava homogenost i distribuciju zrna zlata ali i da takva prevlaka ima bolja toplinska svojstva nego prevlaka bez međusloja.

5.4. Srebro

Allamula et al. [92] istraživali su utjecaj snage izvora raspršivanja i radnog tlaka plina na brzinu nanošenja prevlake od srebra na silikonski supstrat koristeći DC magnetronsko raspršivanje. Optimizirali su proces nanošenja koristeći Taguchi L_9 metodologiju dizajna eksperimenta, smanjujući na taj način broj potrebnih eksperimenata s 27 na 9. Svojstva nanosene srebrne prevlake ispitali su u ovisnosti od hrapavosti površine (R_a), debljine filma (t) i otpora (R_s).

Cilj je bio uspostaviti uzročno - posljedične veze između procesnih parametara, optimizirati proces raspršivanja te analizirati utjecaj toplinske obrade (žarenja) na svojstva prevlake. Zaključili su da brzina nanošenja raste s povećanjem snage, pa su za najveću odabranu vrijednost snage (25 W) i srednju vrijednost tlaka radnog plina ($6,1 \times 10^{-3}$ mbar) dobivene najveće vrijednosti brzine nanošenja. Najmanja brzina nanošenja ostvarena je za minimalnu vrijednost snage (5 W) i najveći tlak ($8,5 \times 10^{-3}$ mbar). Također je utvrđeno da je kritična debljina prevlake ispod koje ona ne provodi električnu energiju 16 nm, što je bilo u skladu s prethodnim istraživanjima.

Jang et al [93] istraživali su utjecaj snage raspršivanja, radnog tlaka i katodnog napona na rast, kristalizaciju i otpornost srebrnih prevlaka nanesenih DC magnetronskim raspršivanjem. Snaga raspršivanja je bila zadana na 20, 50, 100 i 200 W, radni tlak na 2,5, 5, 10 i 20 mTorr dok je katodni napon mijenjan na vrijednostima -300 V, 0 V i 300 V s konstantnim vremenom nanošenja od 30 min. Zaključili su da je za sve vrijednosti snage nanošenja rast filma povećan za pozitivne vrijednosti napona, dok je bio smanjen kod negativnog napona.

Mao et al [94] optimirali su proces nanošenja čistog srebra (99,99%) na supstrate od aluminijskih legura metodom DC magnetronskog raspršivanja. Mjerenjem debljine nanesenih filmova napravljen je model koji predviđa svojstva reflektivnosti prevlaka u ovisnosti o parametrima depozicije. Dodatno, u svrhu optimizacije uniformnosti debljine prevlake, predložen je i model rasta prevlake u ovisnosti o parametrima radnog tlaka, pri čemu su autori zaključili da model izvrsno odgovara simuliranim i eksperimentalno dobivenim podacima. Dodatno je istražena i ovisnost položaja supstrata i mete o uniformnosti debljine prevlake, koja je maksimalno iznosila 140 nm.

5.5. Bakar

Yin et al. [95] nanosili su slojeve bakra na mikro putanje (*micro-via*) širine 5 μm do 10 μm u plastičnim supstratima za primjenu u elektronici koristeći DC magnetronsko raspršivanje. Autori su utvrđivali efekte koji parametri nanošenja imaju na kvalitetu nanesenog filma. Utvrdili su da snaga nanošenja, napon na meti te radni tlak imaju značajan utjecaj na uniformnost nanesenog sloja. Primjećeno je i da neki drugi parametri, poput brzine rotacije uzorka i vremena nanošenja nemaju utjecaja na uniformnost prevlake. Za snagu raspršivanja od 50 W, napon na katodi od 70 V, radni tlak od 4 mTorr, brzinu rotacije od 10 o/min te vrijeme nanošenja od 5000 sekundi, sva područja mikro-putanja u plastici bila su prekrivena slojem bakra debljine od 477 nm do 515 nm.

Le et al. [96] nanosili su bakrene prevlake na silicijeve supstrate koristeći DC magnetronsko raspršivanje te su se fokusirali na utjecaj snage raspršivanja na električna i strukturna svojstva takvih prevlaka te na nukleaciju i rast bakrenih filmova u inicijalnim fazama raspršivanja. Veća snaga raspršivanja (2,74 W/cm²) utjecala je na jaku kristalizaciju i smanjenju električnu otpornost (1,86×10⁻² $\mu\Omega\text{m}$) u odnosu na prevlake nanese sa slabijom snagom (0,55 W/cm²). Što se tiče procesa nukleacije i rasta prevlake tijekom inicijalnih faze nanošenja, autori su uočili da je rast prevlake veći što je veća snaga raspršivanja, iako i kod slabijih parametara mehanizmi rasta su slični, što je provjereno pomoću AFM-a.

Shandrikov et al. [97] istraživali su utjecaj niskih radnih tlakova (do 7×10⁻² Pa) na proces nanošenja bakra na staklene supstrate metodom DC magnetronskog raspršivanja. Promjer mete je bio 125 mm, a snaga 500 W i držana je konstantnom, dok je udaljenost mete od supstrata varirana između 25 i 55 cm. Autori su mjerili aksijalnu distribuciju gustoće struje plazme te omjer mase i jakosti struje pomoću specijalnog Langumir senzora. Karakterizacija prevlake je provedena kroz analizu dobivene brzine nanošenja i površinske hrapavosti, te se autori zaključili na temelju izmjerenih podataka da se na malim udaljenostima mete i supstrata (manje od 25 cm) smanjuje brzina nanošenja. S druge strane, na udaljenosti od 55 cm, smanjenje radnog tlaka rezultiralo je povećanom brzinom nanošenja te smanjenjem površinske hrapavosti.

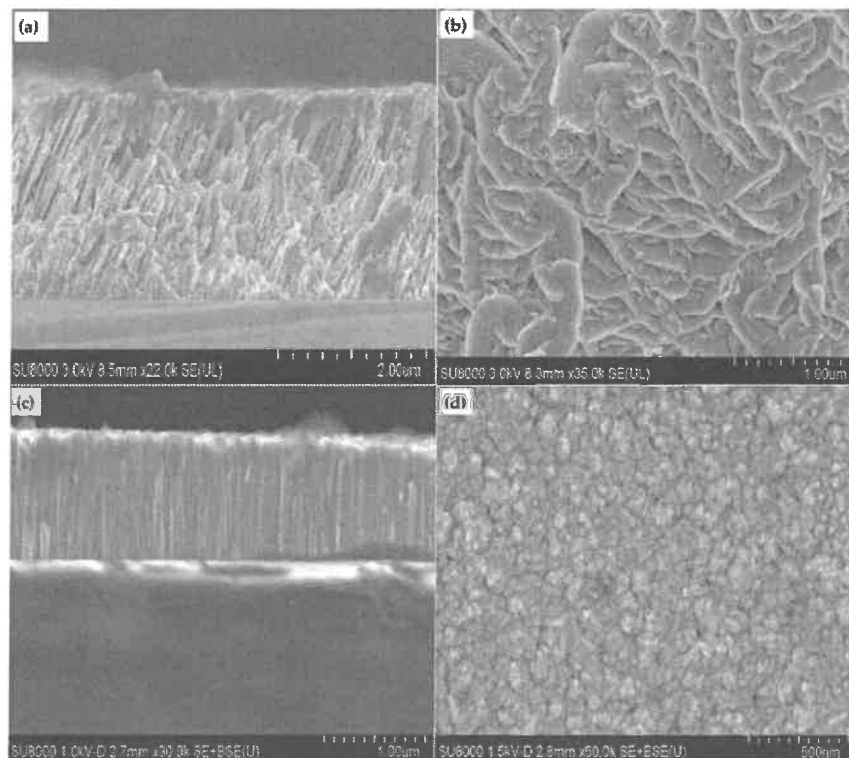
Sulyaeva et al. [98] nanosili su bakrene prevlake DC magnetronskim raspršivanjem na staklene i silicijske supstrate varirajući pritom debljinu prevlake od 6 nm do 100 nm. Karakterizacija prevlake u vidu konfiguracije strukture provedena je XRD metodom gdje se pokazala dominantna orijentacija bakrene FCC faze (111), dok je veličina zrna bila od 7 nm do 20 nm. Koeficijent refrakcije se povećava s 0,52 na 1,22 povećanjem debljine prevlake. Prozirnost na EM zračenje prevlake smanjivala se s povećanjem debljine prevlake, dok se prozirnost za iste debljine prevlake smanjivala za povećanje snage raspršivanja i smanjenjem protoka argona. Električna otpornost prevlake smanjivala se s povećanjem debljine prevlake od 20 nm do 70 nm.

Chan et al. [99] ispitali su utjecaj snage i radnog tlaka kod DC magnetronskog raspršivanja na morfologiju i strukturu bakrenih prevlaka na silicijske supstrate. Rezultati eksperimenata su potvrdili kako brzina nanošenja bakra proporcionalno raste sa snagom raspršivanja, a pada s povećanjem radnog tlaka. AFM i XRD analizom zaključilo se kako veća snaga nanošenja poboljšava mikrostrukturu

prevlake kroz mehanizam površinske difuzije. Kroz mjerenja površinske hrapavosti dokazana je lošija mikrostruktura pri manjoj snazi raspršivanja. S druge strane, radni tlak ima drugačiji utjecaj na prevlaku pri čemu visoki tlak taloženja pogoduje formiranju porozne strukture i degradirane kristalizacije prevlake zbog efekta zasjenjivanja, a koji se mijenja s različitim tlakovima taloženja.

5.6. Krom

Posebno zanimljive su oksidne prevlake kroma, primjerice Cr_2O_3 koji je jedan od najtvrdih oksida. Tako su Mohammadtaheri et al. [100] reaktivnim magnetronskim raspršivanjem Cr mete dobivali Cr_2O_3 prevlake na silicijevim supstratima. Pritom su varirali napon, radni tlak, temperaturu i udio reaktivnog kisika u komori, te ispitivali strukturu i mehanička svojstva dobivenih prevlaka. Rezultati su pokazali kako dobivanje tvrde prevlake izuzetno ovisi o parametrima nanošenja. Maksimalne vrijednosti tvrdoće prevlake od 25 GPa izmjerene su na prevlakama nanesenim na sobnoj temperaturi, pri tlaku od 0,16 Pa i naponu od 260 V, pri čemu je volumni udio O_2 bio između 15% i 25%. Značajne razlike u mikrostrukturi vidljive su iz SEM analize, prikazane na slici 5.3., pri čemu a) i b) prikazuju poprečni presjek prevlake pri sobnoj temperaturi supstrata, a c) i d) pri temperaturi supstrata od 300 °C.



Slika 5.3. SEM slike poprečnog presjeka Cr_2O_3 prevlake pri a) i b) sobnoj temperaturi, c) i d) temperaturi od 300 °C [100]

Shi et al [82] istraživali su utjecaj snage raspršivanja kod nanošenja Cr prevlake na čelične supstrate koristeći DC magnetronsko raspršivanje. U ovome je radu snaga varirana između 100 W i 250 W, te su ispitivana strukturna i mehanička svojstva dobivenih prevlaka. Rezultati su pokazali da sve prevlake imaju anizotropnu morfologiju, te je analizom poprečnog presjeka uočena stupčasta struktura. S povećanjem snage brzina nanošenja raste, kao i površinska hrapavost te veličina zrna. Autori su primijetili i kako s povećanjem snage nanomehanička svojstva najprije blagu opadaju pa onda opet rastu. Pri snazi nanošenja od 100 W stupčana struktura zrna prevlake je kompaktna i jednolika, te je otpornost na trošenje i plastičnu deformaciju najbolja. Pri snazi nanošenja od 200 W pojavljuje se veći broj defekata unutar mikrostrukture te slabe mehanička svojstva. Za maksimalnu izmjerenu vrijednost snage raspršivanja od 250 W autori zaključuju kako veće bombardiranje mete pomaže u otpuštanju zaostalih naprezanja te smanjenju poroznosti prevlake. Unutrašnji strukturni defekti i poroznost vode ka povećanju zaostalih naprezanja te posljedično smanjenju tvrdoće i modula elastičnosti prevlake.

5.7. Nikal

Nikal i brojne njegove legure iznimno su korišteni u brojnim industrijama, pri čemu se ističe Ni-Cr legura, koja je zbog svoje visokotemperaturne otpornosti i otpornosti na koroziju korištena kod izrade otpornika i termoelemenata. Postoje indicije da tanke prevlake ove legure, deponirane magnetronskim raspršivanjem, nađu primjenu i u drugim industrijama.

Tako su Song et al. [101] optimizirali proces nanošenja Ni-Cr prevlaka DC magnetronskim raspršivanjem koristeći analizu varijance Taguchi L16 (4^4) dizajnu eksperimenta. Ispitivali su utjecaj snage raspršivanja, tlaka, prenapona i temperature supstrata na hrapavost površine, brzinu nanošenja i otpornost Ni-Cr prevlaka. Kao supstrat korišten je nehrđajući čelik 304. Autori su u radu pokazali kako je moguće Taguchi-Gray korelacijom dobiti optimalne parametre nanošenje, te su zaključili kako za opisane uvjete raspršivanja snaga ima najviše utjecaja na karakteristike Ni-Cr prevlaka.

Chen et al. [102] istraživali su optimizaciju parametara nanošenja NiO prevlaka pomoću reaktivnog DC magnetronskog raspršivanja. Otkrili su da se pri snazi od 200 W, omjeru kisika i argona od 6 prema 50 i vremenu nanošenja od 5 min dobivaju optimalni i energetski učinkoviti uvjeti za pripremu uzoraka. Analizom na SEM-u utvrđeno je da je prevlaka od NiO uniformne i glatke strukture prevlake bez očiglednih defekata, a kroz cikličku voltametriju pripremljeni NiO film pokazuje superiornu modulaciju prozirnosti od 61,64% u KOH (kalij hidroksid) elektrolitu i dugotrajnu stabilnost u LiClO₄/PC (litijeva sol) elektrolitu s malim promjenama nakon 1300 ciklusa. Na temelju njihovih pojedinačnih prednosti, pripremljen je novi hibridni elektrolit u omjeru 3:1 KOH i LiClO₄/PC, čime su dokazana poboljšana elektrokromna svojstva NiO filma. Optička svojstva povećala su se na 33,41%, a vršna gustoća struje smanjila se samo za 24% nakon 1500 ciklusa. Rezultati ukazuju na novi način postizanja visokih elektrokromnih performansi kroz proučavanje elektrolita.

5.8. Magnezij

Liang et al. [103] nanosili su slojeve čistog magnezija (99,99%) magnetronskim raspršivanjem na silicijeve supstrate, pritom varirajući kut nagiba mete u odnosu na supstrat te mijenjajući radni tlak raspršivanja. Pretpostavka autora je da oba parametra značajno utječu na pojavu zasjenjenja tokom procesa. Autori su kut nagiba mete mijenjali u rasponu od 60° do 90° te radni tlak od 0,13 Pa do 1,3 Pa, dok su snagu držali konstantnom na 50 W te vrijeme nanošenja između 10 min i 20 min da bi dobili približno jednake debljine prevlake od 620 nm. U radu je primijećen različiti rast stupičaste strukture prevlake u ovisnosti o parametrima raspršivanja te je Monte Carlo metodom modeliran rast i sinteza prevlake.

Huo et al [104] nanosili su magnezijeve prevlake na supstrate od nehrđajućeg čelika DC magnetronskim raspršivanjem te su pritom varirali tlak argona i rotaciju supstrata kako bi utvrdili utjecaj parametara raspršivanja na orijentaciju kristala i morfologiju prevlake. Korozijsko ponašanje mjerili su elektrokemijskim metodama u otopini NaCl. Rezultati su pokazali da sve dobivene prevlake imaju jednaku orijentaciju kristala [0 0 2] kako se mijenja tlak argona od 0,2 Pa do 0,4 Pa. S druge strane morfologija prevlake se mijenjala kako se mijenjao tlak i rotacija supstrata. Utvrđena je i manja korozijska postojanost prevlake nego što je to bio slučaj sa lijevanom legurom magnezija.

5.9. Višekomponentne i reaktivne prevlake

Sun et al. [4] proučavali su korozijsku postojanost i provodnost NbN prevlaka nanesenih reaktivnim magnetronskim raspršivanjem, s ciljem optimizacije ovih prevlaka u primjeni kod gorivih članaka. Pritom su koristili optimalne parametre nanošenja ali su varirali radni tlak u rasponu od 0,6 Pa do 1,2 Pa. Također su provjeravali utjecaj dobivene mikrostrukture, morfologije površine i fazne transformacije prevlake na koroziju i električnu provodnost prevlake. Optimizirane NbN prevlake pokazale su izvrsna antikorozivna svojstva, s niskom korozijskom strujom u vrijednosti $1,1 \times 10^{-8}$ A/cm², visoke vrijednosti potencijala (- 0,005 V) te zaključili kako NbN prevlake mogu biti dobar odabir kod prevlačenja titana u konstrukciji vodikovih gorivih članaka.

Li et al. [105] ispitali su utjecaj snage raspršivanja na mikrostrukturu i električna svojstva In-Sn-Zn oksidnih filmova koristeći visokosnažno impulsno raspršivanje (HiPIMS). Snaga raspršivanja varirana je od 100 W do 400 W. Autori su uočili povećanje kristalizacije filma s povećanjem snage. Optimalna optička i električna svojstva (mjerena je tzv. "Hallova mobilnost" i iznosi 31.25 cm²/Vs) imali su filmovi nanesen pri snazi raspršivanja od 300 W. U odnosu na druge metode nanošenja autori su dokazali da bolju mikrostrukturu i električna svojstva imaju filmovi nanesen magnetronskim raspršivanjem.

Radev et al. [106] provodili su istraživanje o pripremi, fizikalnoj karakterizaciji i elektrokemijskoj aktivnosti dvokomponentnih Pt-Ir filmova nanesenih magnetronskim raspršivanjem na supstrate od hidrofobnog ugljičnog papira. Autori su pritom varirali udio pojedinih elemenata. Da bi se dobila varijacija u udjelu pojedinih metala, na meti od čistog iridija mijenjali su snagu raspršivanja, od 30 W do 100 W, dok je snaga na Pt metu ostajala konstantnom na 100 W, uz konstantni

tlak argona od 9 Pa te udaljenosti mete i supstrata od 78 mm. Autori su dokazali da mnogo bolje katalitičke sposobnosti imaju dvokomponentne prevlake Pt-Ir nego čiste Pt prevlake, ali su i dokazali da to uvelike ovisi o parametrima nanošenja te strukturi prevlake. Primjećeno je da povećanjem snage na Ir meti dolazi do formacije prevlake s većom poroznošću prevlake, smanjenjem pojedinih zrna te ukupnim skupljanjem metalne rešetke.

Bahrami et al. [107] ispitivali su strukturu i mehanička svojstva CuTa prevlaka nanosenih DC magnetronskim raspršivanjem na silicijeve i čelične supstrate. Varirali su udio Ta od 0% do 100% u datim prevlakama, te određivali strukturu pomoću XRD metode, nanoindentacije i pomoću transmisivnog elektronskog mikroskopa (TEM). Primijećeno je povećanje tvrdoće prevlake od 0,9 GPa za čistu bakrenu prevlaku, do 11,9 GPa kada je udio tantala 98%. Dokazali su i da kompozitne prevlake zadržavaju mikrostrukturu i mehaničku stabilnost nakon vakumskog žarenja. TEM analizom utvrđeno je formiranje kristalnih zona bakra u amorfnoj CuTa rešetci, neovisno o toplinskoj obradi prevlake.

Jung et al. [108] nanosili su kristalne indij-cink oksidne (IZO) filmove na staklene supstrate DC magnetronskim raspršivanjem, pritom varirajući parametre nanošenja. Cilj rada bio je dobiti optimalne uvjete za nanošenje prevlaka s najboljom električnom vodljivošću i optičkim svojstvima. XRD metodom analizirali su mikrostrukturu prevlake te su proveli diferencijalnu termalnu analizu promatrajući kristalizaciju filmova. Uočili su i kako električna otpornost IZO filmova opada kako raste temperatura nanošenja u rasponu od 250°C - 300°C. Zaključili su i kako veoma mala površinska hrapavost može zadovoljiti svojstva potrebna za korištenje prevlaka kod svjetlosnih dioda.

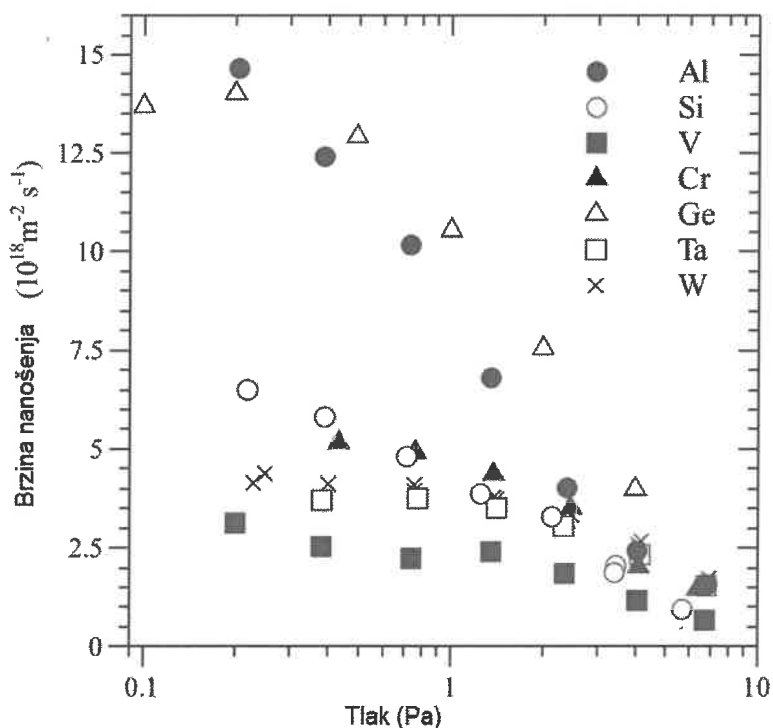
Ravanbakhsh et al. [109] nanosili su volfram na supstrat od Fe-Mn-C legura magnetronskim raspršivanjem te ispitivali utjecaj temperature supstrata i udjela volframa. Zaključili su kako sve prevlake s udjelom od 38% volframa imaju amorfnu strukturu, neovisno o temperaturi, koju je sačinjavala matrica Fe s veoma malim α -W nanokristalima unutar nje. Prevlaka s udjelom volframa od 74% - 79% imala je piramidalnu β -W fazu, koja je primjećena samo kod manje temperature nanošenja od 25°C. Postojanje β -W faze je s druge strane snažno utjecalo na hrapavost prevlake i povećalo koroziju prevlake. Mehanička svojstva mjerena nanoindentacijom potvrdila su da uzorci s β -W fazom imaju veći modul elastičnosti i veću tvrdoću. CT skeniranjem i mjerenjem rendgenskim zrakama utvrđen je povećan radioopacitet (radioneprozirnost) obiju vrsta prevlaka nanosenih na povišenim temperaturama supstrata (600 °C).

Achour et al. [110] istraživali utjecaj žarenja vanadij-nitridnih (VN) prevlaka dobivenih DC reaktivnim magnetronskim raspršivanjem na elektrokemijsku stabilnost istih. Na silicijski supstrat nanosili su vanadij u reaktivnoj atmosferi čistog argona i dušika, na radnom tlaku od 0,32 Pa, protoku argona od 40 sccm, dok je protok dušika bio 35% protoka argona. Snaga je držana konstantnom na 12,7 W/cm² za ukupno vrijeme nanošenja od 3 sata. Dobivene su uniformne prevlake debljine 690 nm. Potom je za različite temperature vakuumskog žarenja (400, 600 i 800 °C) dobivenih prevlaka mjerena debljina prevlake pretražnim mikroskopom, te oksidacija slojeva XPS analizom. Nakon obavljenih elektrokemijskih mjerenja došli su do zaključka da prevlake žarene na većim temperaturama (600 i 800 °C) imaju bolje svojstva. Razlozi tome su, kako autori

pretpostavljaju, jeste deblja novostvorena oksidna faza prevlake ili drugačija kristalizacije filma nastala nakon toplinske obrade.

Yan et al. [111] istraživali su utjecaj parametara nanošenja TiN prevlaka na čelični supstrat magnetronskim raspršivanjem, pri čemu su varirali vrijeme nanošenja od 5 do 30 minuta, dok su snagu nanošenja držali konstantnom na vrijednosti od 200 W. Mjerenjem mikrotvrdoće i trenja okarakterizirali su dobivene prevlake. Za vrijeme nanošenja od 10 minuta izmjerena je vrijednost mikrotvrdoće prevlake [HV0.1/10] od 353,88, što je u odnosu na supstratnu mikrotvrdoću od 282,59 značajno povećanje.

Sheikin [112] je u svom radu predstavio generaliziranu Keller–Simmonsovu formulu za simulaciju toka raspršenih atoma prema podlozi. Analitički izraz dobiven je za umnožak tlaka i udaljenosti $(pd)_0$ kroz parametre raspršenih atoma i atoma radnog plina. Generalizirana Keller–Simmonsova formula koja koristi predloženi parametar $(pd)_0$ pruža dobar opis ovisnosti brzine nanošenja raspršenih atoma o tlaku za različite materijale meta pri $p < 10 (pd)_0/d$. Poznavanje parametara $(pd)_0$ za proizvoljne kombinacije materijala meta i pozadinskog plina omogućuje procjenu utjecaja tlaka i udaljenosti meta - supstrat na kemijski sastav višekomponentnih filmova u slučaju raspršivanja iz složenih meta. Provedene su i simulacije za LiCoO_2 filmove pri varijaciji omjera Li/Co, te za prevlake od multikomponentnih $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ meta koje su pokazale dobro slaganje rezultata simulacije s eksperimentom. Dan je i pregled analize dosadašnjih istraživanja gdje je kao rezultat na slici 5.4. prikazana ovisnost brzine nanošenja o radnom tlaku za nekoliko različitih prevlaka od čistih metala.



Slika 5.4. Ovisnost brzine nanošenja o radnom tlaku za različite materijale [112]

Qiu et al. [113] ispitivali su mogućnost korištenja Sn-3,5Ag prevlaka, nanosenih magnetronskim raspršivanjem, u elektroničke svrhe. Legura Sn-3,5 je bila meta koja se deponirala na silicijski supstrat, pri snazi raspršivanja od 108 W, vremenu nanošenja od 3 sata dok je radni tlak variran između 0,1 Pa i 2 Pa. Koristeći XRD metodu, kalorimetriju i spektrometar ispitivana je morfologija površine i poprečni presjek prevlake, te kompozicija i točka taljenja kako bi se utvrdile karakteristike prevlake. Mjereni su temperaturni i električni odziv prevlake, pri čemu su zaključili kako odzivna temperatura prevlake ovisi o veličini zrna filma, a u uvjetima kada je radni tlak veći od 1 Pa, veličina zrna smanjuje se u nanopodručje, što rezultira znatno smanjenom odzivnom temperaturom.

Kiryukhantsev-Korneev et al. [114] uspoređivali su mehanička i tribološka svojstva Mo-Si-B i Mo-Hf-Si-B prevlaka nanosenih pomoću dvije metode raspršivanja: s istosmjernim izvorom (DC) i pulsni raspršivanjem. Struktura prevlaka je provjerena XRD, EDS i GDOES metodama te pretražnim elektronskim mikroskopom, dok su mehanička i tribološka svojstva mjerena nanoindentacijom i pin-on-disc testiranjem. Rezultati su pokazali da pulsno raspršivanje smanjuje rast prevlake te veličinu zrna glavnog konstituenta h-MoSi₂ faze. Uvođenjem hafnija povećalo je gustoću prevlake i spriječilo pojavu neželjene stupne strukture. Najveća tvrdoća od 28 GPa i Youngov modul od 366 GPa izmjereni su kod Mo-Si-B prevlaka nanosenih DC metodom. Optimalna tribološka svojstva, uključujući stabilne vrijednosti koeficijenta trenja i smanjenog trošenja ($6,9 \times 10^{-6}$ mm³/Nm) ostvareni su kod Mo-Hf-Si-B prevlaka nanosenih DC metodom raspršivanja. Sve prevlake pokazale su otpornost na oksidaciju pri temperaturi od 1500°C, ali Mo-Hf-Si-B prevlaka je imala superiornija svojstva otpornosti na oksidaciju od Mo-Si-B, i to zbog formacije dvoslojnog HfO₂/SiO₂ zaštitnog filma. Debljina svih slojeva je bila veća kod pulsno raspršivanja.

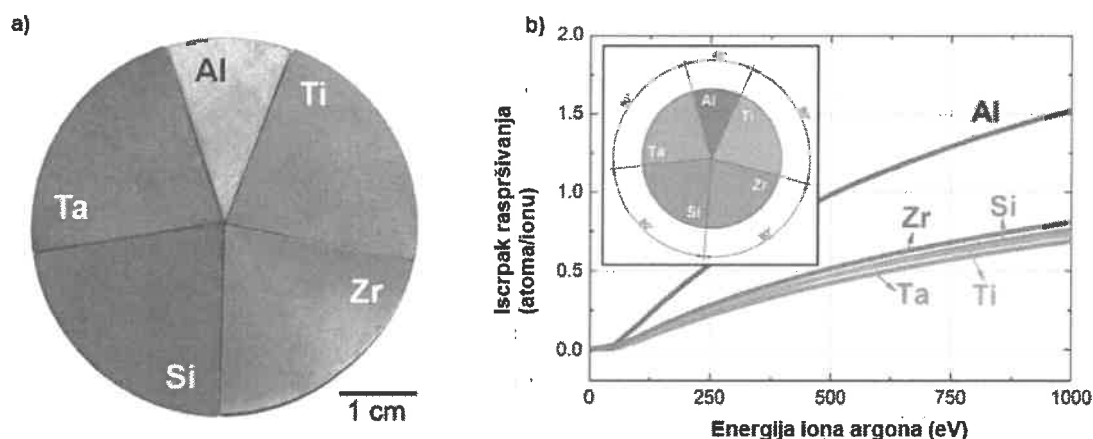
Venkata Ramana et al [115] proveli su optimizaciju magnetronskog raspršivanja koristeći Taguchi L₈ dizajn eksperimenta, kroz promatranje četiri parametra rada: snagu raspršivanja, tlak raspršivanja, udaljenost između mete i supstrata te vrijeme raspršivanja. Svojstva dobivenih Sm-Co prevlaka su ispitivana kroz površinsku hrapavost, debljinu, veličinu kristalnih zrna, kompoziciju faza unutar mikrostrukture te koercitivnost prevlake. Značaj svakog parametara u svrhu dobivanja željenih karakteristika prevlake dobiven je ANOVA metodom, gdje se pokazalo da udaljenost mete i supstrata te vrijeme nanošenja imaju najveći utjecaj na površinsku hrapavost prevlaka, dok je tlak raspršivanja bio presudan kod kontrole veličine kristalnih zrna. Najznačajniji utjecaj na povećanu koercitivnost prevlaka, odnosno otpornosti feromagnetskog materijala na demagnetizaciju, imaju vrijeme nanošenja i tlak nanošenja. Za promatranu Sm-Co prevlaku, autori su sugerirali sljedeće optimalne parametre: tlak od 14 mTorr, snaga od 70 W, udaljenost mete i substrata od 125 mm te vrijeme nanošenja od 30 min.

5.10. Visokoentropijske (HEA) legure

Visokoentropijske legure, ili skraćeno - HEA (eng. *High Entropy Alloys*) predstavljaju nov tip legura otkrivene 2004. godine [116, 117]. Za razliku od konvencionalnih legura koje se baziraju na jednom glavnom, dominirajućem

elementu, visokoentropijske legure sastoje se od pet ili više primarnih metalnih elemenata u približno podjednakim molarnim udjelima, pri čemu je udjel pojedinog elementa od 5% do 35% [5]. S aspekta tankih filmova i prevlaka od HEA legura, njih je moguće nanositi na nekoliko načina: prskanjem, elektro-nanošenjem, elektrokemijskim postupcima, laserskim postupcima i raspršivanjem. Raspršivanje, odnosno magnetronsko raspršivanje, ima nekoliko bitnih prednosti u odnosu na ostale metode, a ponajprije je to mogućnost variranja parametara nanošenja, ali i manja temperatura nanošenja te bolja kontrola rasta i morfologije prevlake [24]. Nadalje, magnetronsko raspršivanje, je prema brojnim autorima, preferirana metoda nanošenja tankih filmova, zbog jednostavnosti i skalabilnosti procesa i opreme, izvrsne adhezije prevlake, visokih brzina nanošenja i niske temperature procesa [24, 118, 119].

Mete za nanošenje raspršivanjem mogu se izraditi na nekoliko načina, od kojih je najčešće sinteriranje, gdje se prah čistih elemenata miješa, presuje u oblik meta te potom sinterira pod visokim tlakom i temperaturom. S druge strane, postoje načini, poput onog kojeg su proveli Cemin te al. [120]. Oni su proizveli mozaičnu HEA metu AlSiTaTiZr koja ima specifičan "pizza" oblik, kako prikazuje slika 5.5 a). Autori su također u istom radu istraživali učinak raspršivanja pojedinih elemenata od kojih je građena legura, te su otkrili da je učinak raspršivanja aluminijevih atoma skoro dvostruko veći u odnosu na ostale konstituirajuće elemente Si, Ta, Ti i Zr, kako je prikazano na slici 5.5. b).



Slika 5.5. a) Mozaična AlSiTaTiZr meta; b) iscrpak raspršivanja pojedinih elemenata mete [120]

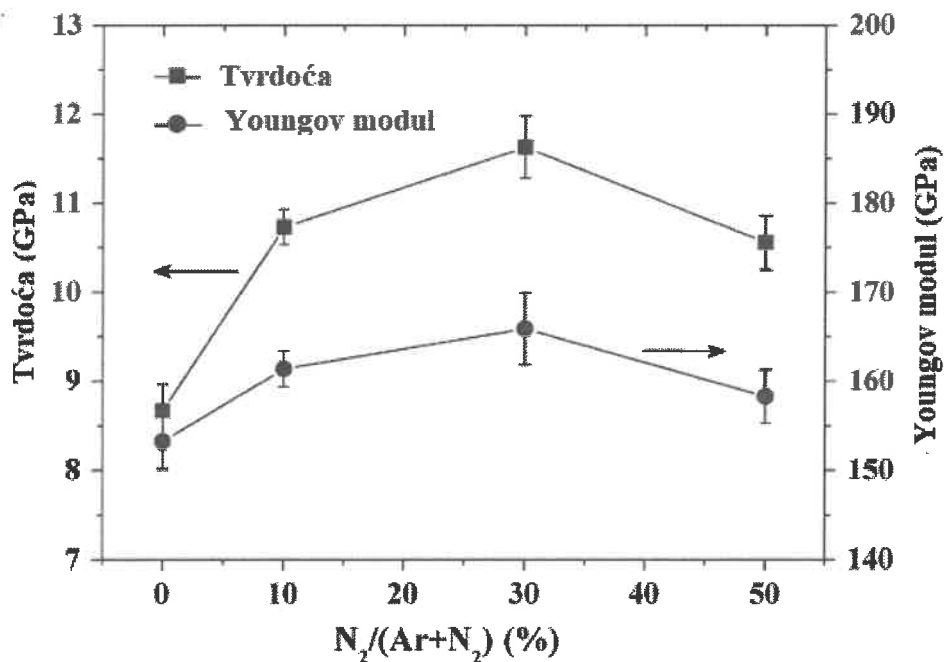
Kim et al. [121] istraživali su mogućnost nanošenja prevlaka od HEA legura DC magnetronskim raspršivanjem. Autori su razvili NbMoTaW metu procesom sinteriranja prahova sva 4 elementa. Mjerenjima su utvrdili iznimno visoku tvrdoću prevlake od 12 GPa te električnu otpornost od $168 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, koji su uglavnom posljedica distorzije mikrostrukture i postojanja nano zrna veličine približno 15 nm. Autori su zaključili kako ova prevlaka može naći primjenu za uvjete gdje se traži visoka tvrdoća prevučениh elemenata, ali i kod električnih otpornika nanouređaja.

Alvi et al. [122] nanosili su DC magnetronskim raspršivanjem CuMoTaWV prevlake na supstratne podloge od silicija i nehrđajućeg čelika 304. Meta za nanošenje izrađena je sinteriranjem plazmenim iskrama (eng. *Spark Plasma Sintering* - SPS)

mješavine praha bakra (Cu), molibdena (Mo), tantala (Ta), volframa (W) i vanadija (V) u jednakim molarnim količinama. XRD analizom prevlake prosječne debljine od 900 nm, otkrili su BCC strukturu i (1 1 0) orijentaciju zrna. Izmjerene su vrijednosti tvrdoće prevlake od 19 ± 2.3 GPa i elastični modul od 259 ± 19.2 GPa., što su autori pripisali utjecaju bakra u ukupnoj strukturi te nanokristalnoj strukturi prevlake. Također, žarenjem prevlake povećana je njena adhezija sa supstratom.

Izradu HEA meta za magnetronsko raspršivanje SPS metodom proveli su i Schwarz et al [123]. Dokazali su kako je, korištenjem jednakih parametara raspršivanja, moguće dobiti prevlake jednakih svojstava kao kod korištenja meta dobivenih konvencionalnim sinteriranjem. Za dobivanje jednakih uvjeta raspršivanja, varirali su snagu od 300 W do 1000 W, pri čemu su dobivali debljine prevlaka od 1210 nm do 3571 nm. Autori nisu pronašli značajne razlike u elementarnoj kompoziciji, konstituciji faza ili strukturi površine. XRD metodama pokazali su kako prevlake imaju primarnu FCC strukturu, te je pokazano homogena struktura za sve uzorke.

Liu et al [124] nanosili su FeCoNiCuVZrAl HEA prevlake reaktivnim DC magnetronskim raspršivanjem te ispitivali kemijsku strukturu, mikrostrukturu te mehanička svojstva dobivenih filmova u ovisnosti o koncentraciji dušika u vakuumskoj komori. Zaključili su kako povećanjem reaktivnog plina N_2 od 0% do 50%, debljina filma opada, od maksimalne vrijednosti od $1,2 \mu m$ do $0,875 \mu m$. Za udio N_2 od 30% postignuta je optimalna gustoća i hrapavost prevlake, dok se istovremeno postižu maksimalne vrijednosti tvrdoće (12 GPa) i Youngovog modula elastičnosti (166 GPa), što se može vidjeti sa slike 5.6.



Slika 5.6. Utjecaj koncentracije dušika na mikrotvrdoću i Youngov modul elastičnosti kod FeCoNiCuVZrAl HEA prevlaka [124]

Kim et al. [125] nanosili su AlCoCrNi prevlake na silicijeve supstrate DC reaktivnim magnetronskim raspršivanjem, s ciljem ispitivanja utjecaja parametara nanošenja (protoka dušika i radnog tlaka) na mikrostrukturu i mehanička svojstva tih prevlaka. Svi nanoseni filmovi pokazali su amorfnu fazu, s jednakim masenim udjelima svih elemenata, bez obzira na parametre nanošenja. S druge strane, mehanička svojstva su se bitno razlikovala za različite protoke N₂. Za optimizirane parametre nanošenja (udio dušika je bio 25%, i radni tlak od 1,33 Pa), izmjerene su vrijednosti tvrdoće od 16,8 GPa te modula elastičnosti od 243 GPa.

Sha et al. [126] nanosili su FeMnNiCoCr prevlaku na M2 čelik DC magnetronskim raspršivanjem. Otkrili su kako se povećanjem prenapona (od -20 V do -120 V) na supstratu može utjecati na mikrostrukturu, faznu i elementarnu strukturu te mehanička svojstva prevlaka. Primijećeno je kako vertikalno orijentirana zrna kod manjih prenapona evoluiraju u gruba, stupačasta zrna za veće prenapone, s velikom gustoćom nanostrukture. Vidljiva je i parcijalna transformacija iz jednostruke FCC strukture u dualnu FCC-HCP mikrostrukturu prevlake. Iznimno visoka tvrdoća od 9,1 GPa te čvrstoća i duktilnost prevlake izmjerena je za prevlake nanosene na vrijednostima prenapona od -120 V, što su autori pripisali postojanju dualne faze u mikrostrukтури.

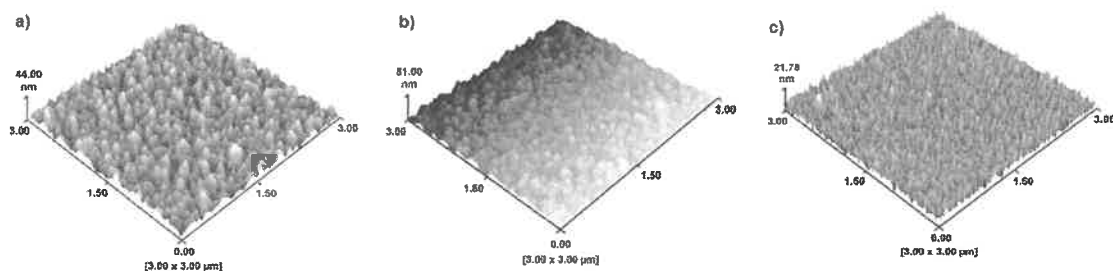
Behravan et al. [81] ispitivali su utjecaj radnog tlaka na tvrdoću i modul elastičnosti AlCrSiTiMoO prevlaka nanosenih DC magnetronskim raspršivanjem. Tvrdoća dobivenih prevlaka nanosenih na silicijske supstrate smanjivala se s povećanjem radnog tlaka, te je za vrijednost od 1 mTorr izmjerena tvrdoća bila 8,9 GPa, a Youngov modul elastičnosti 196 GPa. Brzina nanošenja je izračunata kao omjer debljine prevlake i vremena nanošenja, pri čemu brzina nanošenja najprije raste od 110 nm/min do 126 nm/min (za tlakove od 1 mTorr do 4 mTorr), a potom opada na 117 nm/min za radni tlak od 8 mTorr. Mjerenjem na mikroskopu atomske sile (AFM) dobivena je najmanja hrapavost prevlake od $S_a = 0,3$ nm za radni tlak od 1 mTorr. Autori su zaključili kako s porastom radnog tlaka raste i hrapavost ali i nesigurnost u mjerenju. Za radne tlakove od 4 i 8 mTorr srednja aritmetička vrijednost neravnina $S_a = 2$ nm. Također, autori su zaključili kako se kemijski sastav nanosenih filmova mijenja s promjenom radnog tlaka, pa primjerice udio kisika, koji je najlakši element, opada s povećanjem radnog tlaka, dok udio ostalih elemenata raste, osobito molibdena, koji je u ovoj HEA leguri najteži element.

Zeng et al. [127] ispitivali su mikrostrukturu, mehanička svojstva i tribokoroziju AlFeCrNiMo prevlaka nanosenih na supstrate od nehrđajućeg čelika magnetronskim raspršivanjem. Rezultati mjerenja pokazali su da HEA prevlaka AlFeCrNiMo ima BCC kristalnu rešetku, te da su tvrdoća i korozijska postojanost poboljšani u odnosu na neprevučeni supstrat. Tvrdoća neprevućenog nehrđajućeg čelika bila je 280 HV, dok je s prevlakom vrijednost tvrdoće po Vickersu 508 HV. HEA prevlaka ima veći korozijski potencijal i manju gustoću korozijske struje nego neprevučeni nehrđajući čelik. Autori pripisuju poboljšanje svojstava sintezi BCC strukture, očvršćivanju supstrata zbog nanošenja te formaciji oksidnih filmova.

Wang et al. [128] ispitivali su tribo-mehanička svojstva CrNbTiMoZr prevlaka dobivenih DC magnetronskim raspršivanjem na supstratima od silicija i nehrđajućeg čelika. Autori su pritom varirali prenapon supstrata. CrNbTiMoZr prevlaka pokazala je izvrsna tribološka svojstva kod niskih vrijednosti prenapona supstrata, a vrijednost koeficijenta trenja iznosila je 0,5. Nanoindentacijom

utvrđena je tvrdoća od 9,7 GPa. Autori su zaključili kako s povećanjem prenapona supstrata mikrostruktura prevlake se transformira iz stupačaste u jednoliku strukturu, s povećanom gustoćom i sa smanjenom hrapavošću.

Ren et al. [129] nanosili su DC magnetronskim raspršivanjem nitridne HEA prevlake AlCrMnMoNiZr na silicijske supstrate te ispitali morfologiju, mehanička svojstva te proveli tribološku karakterizaciju. Rezultati su pokazali kako prevlake s niskim postotkom N₂ tijekom nanošenja imaju stupačastu strukturu, s primjetljivim defektima te amorfnom strukturom. Porastom udjela dušika smanjio se broj grešaka u strukturi te je i hrapavost bila manja, kako prikazuje slika 5.7. Za metalne prevlake (bez reaktantnog dušika) izmjerena tvrdoća bila je 7,1 GPa, a modul elastičnosti 163 GPa. S povećanjem udjela dušika, tvrdoća je dosegla 10 GPa, a modul elastičnosti 180 GPa. Povećanje tvrdoće autori su objasnili pojavom metalnih nitrida te promjenom kristalne rešetke. Također, utvrđeni su i koeficijenti trenja u ovisnosti o omjeru N₂/Ar (označen na slici 5.7. s R_N), pri čemu je adhezija bila dominantni vid trošenja prevlaka.

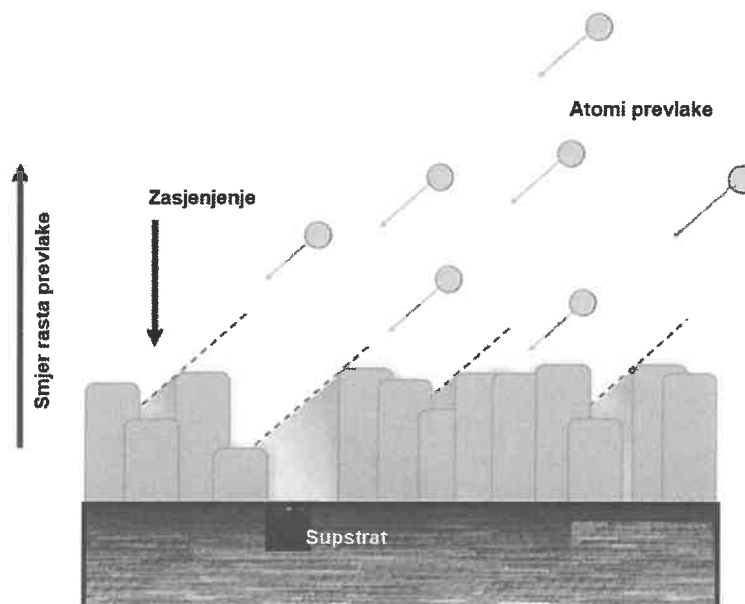


Slika 57. Hrapavost prevlake AlCrMnMoNiZr deponirane s različitim omjerom dušika i argona (R_N): a) R_N = 0, b) R_N = 0,5, c) R_N = 1,0 [129]

Kim et al. [130] su nanosili TiZrHfNiCuCo prevlake magnetronskim raspršivanjem na supstrate od volfram karbida. Varirajući parametre nanošenja, poput snage (od 100 W do 300 W), vremena nanošenja (30 min do 90 min) i protoka dušika (0% - 25%), dobili su različite mikrostrukture i mehanička svojstva deponiranih prevlaka. SEM analizom otkriveno je da za dobivanje optimalnih nitridnih/metalnih HEA filmova s poboljšanom brzinom depozicije i gotovo ekvimolarnim omjerom konstitutivnih elemenata potrebna snaga raspršivanja od 300 W. Iz XRD i TEM analiza utvrđeno je da struktura HEA metalnog filma odgovara amorfnoj fazi, dok dodavanjem reaktivnog plina N₂ dolazi do formiranja jednofaznih FCC nanokristala u nitridnim filmovima visokoentropijskih legura. Eksperimenti nanoindentacije pokazuju da nitridni film TiZrHfNiCuCo (s dodatkom dušika tokom nanošenja) ima veću tvrdoću i modul elastičnosti u usporedbi s metalnim filmom TiZrHfNiCuCo bez nitridne faze. .

Kim et al. [131] su DC magnetronskim raspršivanjem nanosili AlCoCrNi prevlake na silicijeve supstrate, te istraživali utjecaj protoka argona (5, 7 i 8 sccm) na karakteristike dobivenih prevlaka. Sve dobivene prevlake su imale BCC faznu strukturu, te podjednaku raspodjelu elemenata. Nanoindentacijom je izmjerena najveća tvrdoća (12,21 ± 1.05 GPa) i najveći Youngov modul elastičnosti (188,1 ±

11 GPa) za prevlaku kod protoka argona od 5 sccm. Kod protoka argona od 8 sccm primijećena je pojava nano-nakupina i defekata u prevlaci, te je detaljnom analizom mikrostrukture zaključeno da je do toga doveo efekt zasjenjenja, prikazan na slici 5.8.



Slika 5.8. Efekt zasjenjenja kod raspršivanja [131]

Utjecaj protoka argona na karakteristike prevlake ispitivali su i Kim et al. [132], koji su DC magnetronskim raspršivanjem nanosili TiZrHfNiCuCo prevlake na silicijeve supstrate, pritom varirajući snagu raspršivanja i protok argona. Uočili su kako s povećanjem snage i smanjenjem protoka argona raste tvrdoća prevlake (1078 ± 21.89 HV) te se dobiva manja hrapavost ($R_a = 0,603$ nm). Autori su zaključili kako veća snaga nanošenja dovodi do bržeg nanošenja čestica te do smanjenja zrna prevlake. Manje čestice u prevlaci imaju veći omjer površine prema volumenu što izravno utječe na tvrdoću. Veličina zrna također je u vezi s radnim tlakom, te sa smanjenjem tlaka dolazi do smanjenja veličine pojedinačnih zrna prevlake.

6. ZAKLJUČAK I SMJERNICE ZA BUDUĆA ISTRAŽIVANJA

Ovim radom pokušalo se rasvijetliti područje primjene magnetronskog raspršivanja, kako s fundamentalnog, tako i s primijenjenog aspekta. Predstavljani su fizikalni i praktični aspekti raspršivanja uz naglasak na ključne procesne parametre. Na kraju je dan pregled dosadašnjih istraživanja zajedno s perspektivnim trendovima. S obzirom na iznimno široku primjenu te različite tehnološke zahtjeve koji se postavljaju za širok dijapazon prevlaka koje se mogu sintetizirati metodom, otvara se i velik prostor za analizu i optimizaciju čitavog procesa.

Brojni su faktori koji utječu na proces nanošenja prevlaka te ih je iznimno važno poznavati i kontrolirati. Pregledom literature uočeno je da su najznačajniji procesni parametri raspršivanja: snaga raspršivanja, radni tlak, protok radnog plina te debljina filma. Važno je i naglasiti da materijal supstrata i njegove karakteristike (kemijski sastav, hrapavost, temperatura...) mogu imati značajan utjecaj na kvalitetu nanese prevlake.

Uvidom u široko polje proučavanja ovog procesa, može se reći da je tehnika magnetronskog raspršivanja iznimno svestrana metoda za deponiranje različitih vrsta prevlaka. Budući pravci istraživanja usmjereni su na integraciju hibridnih tehnika za poboljšanu adheziju, razvoj novih višekomponentnih i HEA prevlaka s unaprijeđenim mehaničkim, tribološkim i korozijskim karakteristikama te primjenu strojnog učenja za optimizaciju parametara raspršivanja.

LITERATURA

- [1] Grilec, K. et al.: *Tribologija u strojarstvu*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2017.
- [2] Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W.: *Engineering tribology*. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [3] Holmberg, K., Matthews, A.: *Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering*. Amsterdam ; Boston: Elsevier Science, 2009.
- [4] Sun, W. et al.: Highly conductive and corrosion-resistant NbN coatings on Ti bipolar plate for proton exchange membrane water electrolysis. *J. Mater. Sci. Technol.*, **210**, 2025, p. 86–96.
- [5] Kemény, D.M. et al.: Examination of microstructure and corrosion properties of novel AlCoCrFeNi multicomponent alloy. *Mater. Today Proc.*, **45**, 2021, p. 4250–4253.
- [6] Martinu, L., Poitras, D.: Plasma deposition of optical films and coatings: A review. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, **18** (6), 2000, p. 2619–2645.
- [7] Thomas, S. et al. eds.: *Design, fabrication, and characterization of multifunctional nanomaterials*. Amsterdam Oxford Cambridge, MA: Elsevier, 2022.
- [8] Seshan, K.: *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition*. CRC Press, 2002.
- [9] Braun, M.: *Magnetron Sputtering Technique*. In: *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology* (Editor: A. Y. C. Nee). London: Springer London, 2015, p. 2929–2957.
- [10] *Science Direct*. 2025.
- [11] Chodun, R. ed.: *Advances in Thin Film Fabrication by Magnetron Sputtering*. MDPI, 2024.
- [12] *Sustainability of PVD coatings in numbers*. no date.
- [13] Hopwood: Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects. *Phys. Plasmas*, **5** (5), 1998, p. 1624–1631.
- [14] Khan, S. et al.: Structural and optical properties investigation of DC magnetron sputtered β -TiO₂ thin film. *Appl. Surf. Sci.*, **317**, 2014, p. 607–613.
- [15] Chang, K.-P. et al.: Characteristics of High-Power Impulse Magnetron Sputtering ITO/Ag/ITO Films for Application in Transparent Micro-LED Displays. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **5** (2), 2023, p. 905–912.
- [16] Cordeiro, J.M. et al.: Functionalization of an experimental Ti-Nb-Zr-Ta alloy with a biomimetic coating produced by plasma electrolytic oxidation. *J. Alloys Compd.*, **770**, 2019, p. 1038–1048.
- [17] Sánchez-López, J.C. et al.: Ti6Al4V coatings on titanium samples by sputtering

techniques: Microstructural and mechanical characterization. *J. Alloys Compd.*, **952**, 2023, p. 170018.

- [18] Achenbach, J.-O. et al.: Synthesis and Properties of Orthorhombic MoAlB Coatings. *Coatings*, **9** (8), 2019, p. 510.
- [19] Jin, Y. et al.: Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM. *Appl. Surf. Sci.*, **255** (8), 2009, p. 4673–4679.
- [20] Hamelmann, F.U.: Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD. *J. Phys. Conf. Ser.*, **764**, 2016, p. 012001.
- [21] Kaim, P. et al.: The Influence of Magnetron Sputtering Process Temperature on ZnO Thin-Film Properties. *Coatings*, **11** (12), 2021, p. 1507.
- [22] Sidelev, D.V. et al.: Nickel-chromium (Ni–Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings. *Surf. Coat. Technol.*, **369**, 2019, p. 69–78.
- [23] Tietema, R.: *Large-Scale Industrial Coating Applications and Systems*. In: Comprehensive Materials Processing. Elsevier, 2014, p. 519–561.
- [24] Oladijo, S.S. et al.: Sputtering of high entropy alloys thin films: An overview. *Eng. Solid Mech.*, **12** (2), 2024, p. 177–194.
- [25] Mattox, D.M.: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Science, 1998.
- [26] Shipway, P.H.: *The range of surface coating methods*. In: Surface Coatings for Protection Against Wear. Elsevier, 2006, p. 79–100.
- [27] Wasa, K. et al.: *Handbook of Sputter Deposition Technology*. Elsevier, 2012.
- [28] Gudmundsson, J.T.: Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **29** (11), 2020, p. 113001.
- [29] Musil, J., Vlček, J.: A perspective of magnetron sputtering in surface engineering. *Surf. Coat. Technol.*, **112** (1–3), 1999, p. 162–169.
- [30] Meljanac, D.: *Defekti i nanostrukture u metalnim oksidima pogodnim za organske solarne ćelije*. Faculty of science: University of Zagreb, 2016.
- [31] Wright, A.W.: On a new process for the electrical deposition of metals, and for constructing metal-covered glass specula. *Am. J. Sci.*, **s3-14** (81), 1877, p. 169–178.
- [32] Fruth, H.F.: Cathode sputtering, a commercial application. *Physics*, **2**, 1932, p. 280–288.
- [33] Hulburt, E.O.: The Preparation of Sputtered Metal Films. *Rev. Sci. Instrum.*, **5** (2), 1934, p. 85–88.
- [34] Kay, E.: Impact evaporation and thin film growth in a glow discharge. *Adv. Electron. Electron Phys.*, **17**, 1963, p. 245–322.
- [35] Westwood, W.: Glow Discharge sputtering. *Prog. Surf. Sci.*, **7** (2), 1976, p. 71–111.

- [36] Thornton, J.A.: Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*, **54** (1), 1978, p. 23–31.
- [37] Anderson, G.S. et al.: Sputtering of dielectrics by high-frequency fields. *J. Appl. Phys.*, **33** (2991), 1962.
- [38] Chapin, J.S.: The Planar Magnetron. *Res. Dev.*, **25** (1), 1974, p. 37–40.
- [39] Gill, W.D., Kay, E.: Efficient Low Pressure Sputtering in a Large Inverted Magnetron Suitable for Film Synthesis. *Rev. Sci. Instrum.*, **36** (3), 1965, p. 277–282.
- [40] Wasa, K., Hayakawa, S.: Reactively sputtered titanium resistors, capacitors and rectifiers for microcircuits. *Microelectron. Reliab.*, **6** (3), 1967, p. 213–221.
- [41] Matthews, A.: Plasma-based physical vapor deposition surface engineering processes. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, **21** (5), 2003, p. S224–S231.
- [42] Window, B., Savvides, N.: Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, **4** (2), 1986, p. 196–202.
- [43] Window, B., Savvides, N.: Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, **4** (3), 1986, p. 453–456.
- [44] Kelly, P.J. et al.: Novel engineering coatings produced by closed-field unbalanced magnetron sputtering. *Mater. Des.*, **17** (4), 1996, p. 215–219.
- [45] Singh, K. et al.: Magnetron Sputtered NbN Films with Nb Interlayer on Mild Steel. *Int. J. Corros.*, **2011**, 2011, p. 1–11.
- [46] Lettenmeier, P. et al.: Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *Sci. Rep.*, **7** (1), 2017, p. 44035.
- [47] Krempel-Hesse, J. et al.: Sputtering technology for display applications. *10th Int Symp Sputtering Plasma Process.*, 2009.
- [48] Nadel, S.J. et al.: Equipment, materials and processes: a review of high rate sputtering technology for glass coating. *Thin Solid Films*, **442** (1–2), 2003, p. 11–14.
- [49] Stollenwerk, M. et al.: Sputtered highly effective iridium catalysts: a new approach for green satellite propulsion. *J. Mater. Sci.*, **56** (16), 2021, p. 9974–9984.
- [50] Behera, A. et al.: Simulation of magnetron-sputtered Ni/Ti thin films and effect of annealing. *Emerg. Mater. Res.*, **6** (2), 2017, p. 254–259.
- [51] Roth, J.R.: *Industrial Plasma Engineering*. Bristol UK: Physic Publishing, 1995.
- [52] Mahan, J.E.: *Physical vapor deposition of thin films*. New York: Wiley, 2000.
- [53] Jokanović, V. et al.: Magnetron sputtering methods for surface modification of shape memory alloys for applications in orthodontics and endodontics. *Serbian Dent. J.*, **66** (2), 2019, p. 87–96.
- [54] Depla, D. et al.: *Sputter Deposition Processes*. In: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Elsevier, 2010, p. 253–296.
- [55] Swann, S.: Film thickness distribution in magnetron sputtering. *Vacuum*, **38** (8–10),

1988, p. 791–794.

- [56] Calderon Velasco, S. et al.: Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering. *Prog. Mater. Sci.*, **84**, 2016, p. 158–191.
- [57] Miletić, A.: *Razvoj nanoslojnih i nanokompozitnih metal-nitridnih prevlaka*. Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, 2015.
- [58] <https://www.geomatec.com/>. 2024.
- [59] Wright, M., Beardow, T.: Design advances and applications of the rotatable cylindrical magnetron. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **4** (3), 388–392. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4** (3), 1986, p. 388–392.
- [60] Huang, H. et al.: Controlling Film Thickness Distribution by Magnetron Sputtering with Rotation and Revolution. *Coatings*, **11** (5), 2021, p. 599.
- [61] Vlček, J. et al.: Pulsed dc Magnetron Discharges and their Utilization in Plasma Surface Engineering. *Contrib. Plasma Phys.*, **44** (5–6), 2004, p. 426–436.
- [62] Petrov, I. et al.: Ion-assisted growth of Ti1–xAlxN/Ti1–yNbyN multilayers by combined cathodic-arc/magnetron-sputter deposition. *Thin Solid Films*, **302** (1–2), 1997, p. 179–192.
- [63] Stamate, E.: Lowering the resistivity of aluminum doped zinc oxide thin films by controlling the self-bias during RF magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, **402**, 2020, p. 126306.
- [64] Gudmundsson, J.T. et al.: Foundations of physical vapor deposition with plasma assistance. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **31** (8), 2022, p. 083001.
- [65] Kouznetsov, V. et al.: A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surf. Coat. Technol.*, **122** (2–3), 1999, p. 290–293.
- [66] Sellers, J.: Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD. *Surf. Coat. Technol.*, **98** (1–3), 1998, p. 1245–1250.
- [67] Kelly, P.J., Arnell, R.D.: Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, **56** (3), 2000, p. 159–172.
- [68] Westwood, W.D.: Sputter Deposition Processes. *MRS Bull.*, **13** (12), 1988, p. 46–51.
- [69] Anders, A.: Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, **28** (4), 2010, p. 783–790.
- [70] Wang, R. et al.: Influence of Target Current on Structure and Performance of Cu Films Deposited by Oscillating Pulse Magnetron Sputtering. *Coatings*, **12** (3), 2022, p. 394.
- [71] Kelly, P.J. et al.: The deposition of aluminium oxide coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, **86–87**, 1996, p. 28–32.
- [72] Hála, M. et al.: Hysteresis-free deposition of niobium oxide films by HiPIMS using different pulse management strategies. *J. Phys. Appl. Phys.*, **45** (5), 2012, p. 055204.

- [73] Fornari, C.I. et al.: *Monte Carlo Simulation of Epitaxial Growth*. In: Epitaxy (Editor: M. Zhong). InTech, 2018.
- [74] Adachi, H. et al.: *Basic Process of Sputtering Deposition*. In: Handbook of Sputtering Technology. Elsevier, 2012, p. 295–359.
- [75] McClanahan, E.D., Laegreid, N.: *Production of thin films by controlled deposition of sputtered material*. In: Sputtering by Particle Bombardment III (Editors: R. Behrisch and K. Wittmaack). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991, p. 339–377.
- [76] Laegreid, N., Wehner, G.K.: Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and Ne⁺ Ions with Energies from 50 to 600 ev. *J. Appl. Phys.*, **32** (3), 1961, p. 365–369.
- [77] Sarkar, J.: *Sputtering and Thin Film Deposition*. In: Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices. Elsevier, 2014, p. 93–170.
- [78] Oechsner, H.: Sputtering—a review of some recent experimental and theoretical aspects. *Appl. Phys.*, **8** (3), 1975, p. 185–198.
- [79] Slavcheva, E. et al.: Influence of sputtering pressure on surface structure and oxygen reduction reaction catalytic activity of thin platinum films. *Electrochimica Acta*, **55** (28), 2010, p. 8992–8997.
- [80] Huang, K.-L. et al.: Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, **156** (2), 2006, p. 224–231.
- [81] Behravan, N. et al.: The pressure dependence of structure and composition of sputtered AlCrSiTiMoO high entropy thin film. *J. Alloys Compd.*, **852**, 2021, p. 156421.
- [82] Shi, W. et al.: Effect of Power on Structural and Mechanical Properties of DC Magnetron Sputtered Cr Coatings. *Metals*, **13** (4), 2023, p. 691.
- [83] Ejaz, H. et al.: Several sputtering parameters affecting thin film deposition. *J. Appl. Chem. Sci. Int.*, 2022, p. 41–49.
- [84] Huang, P. et al.: The Effect of Sputtering Parameters on the Film Properties of Molybdenum Back Contact for CIGS Solar Cells. *Int. J. Photoenergy*, **2013**, 2013, p. 1–8.
- [85] Wang, Z.-D., Lai, Z.-Q.: Preparation and characterization of single (200)-oriented TiN thin films deposited by DC magnetron reactive sputtering. *Rare Met.*, **41** (4), 2022, p. 1380–1384.
- [86] Quiñones, C. et al.: Physical and electrochemical study of platinum thin films deposited by sputtering and electrochemical methods. *Appl. Surf. Sci.*, **257** (17), 2011, p. 7545–7550.
- [87] Slavcheva, E. et al.: Effect of sputtering parameters on surface morphology and catalytic efficiency of thin platinum films. *Appl. Surf. Sci.*, **255** (13–14), 2009, p. 6479–6486.
- [88] Briois, P. et al.: Pt–Ti Alloy Coatings Deposited by DC Magnetron Sputtering: A Potential Current Collector at High Temperature. *Coatings*, **10** (3), 2020, p. 224.

- [89] Jeyachandran, Y.L. et al.: Properties of titanium thin films deposited by dc magnetron sputtering. *Mater. Sci. Eng. A*, **431** (1–2), 2006, p. 277–284.
- [90] Radwan, S.I. et al.: Studying of DC Electrical Properties for Gold Sputtered PM-355 Thin Films after Annealing and Ion Beam Irradiation. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1970** (1), 2021, p. 012006.
- [91] Antonaia, A. et al.: Adhesion and structural stability enhancement for Ag layers deposited on steel in selective solar coatings technology. *Surf. Coat. Technol.*, **255**, 2014, p. 96–101.
- [92] Ashok, A. et al.: Optimization of the Deposition Process Parameters of DC Magnetron Sputtering to Achieve Desired Deposition Rate Using Design of Experiment Method. *J. Electron. Mater.*, **52** (10), 2023, p. 6851–6863.
- [93] Jang, G.S. et al.: Effects of Sputtering Power, Working Pressure, and Electric Bias on the Deposition Behavior of Ag Films during DC Magnetron Sputtering Considering the Generation of Charged Flux. *Electron. Mater. Lett.*, **18** (1), 2022, p. 57–68.
- [94] Mao, L. et al.: Uniform high-reflectivity silver film deposited by planar magnetron sputtering. *Vacuum*, **185**, 2021, p. 109999.
- [95] Yin, Z. et al.: Effect of sputtering process parameters on the uniformity of copper film deposited in micro-via. *J. Mater. Res. Technol.*, **25**, 2023, p. 5249–5259.
- [96] Le, M.-T. et al.: Effect of Sputtering Power on the Nucleation and Growth of Cu Films Deposited by Magnetron Sputtering. *Mater. Trans.*, **51** (1), 2010, p. 116–120.
- [97] Shandrikov, M.V. et al.: Deposition of Cu-films by a planar magnetron sputtering system at ultra-low operating pressure. *Surf. Coat. Technol.*, **389**, 2020, p. 125600.
- [98] Sulyaeva, V.S. et al.: Nano-Sized Copper Films Prepared by Magnetron Sputtering. *J. Struct. Chem.*, **64** (12), 2023, p. 2438–2450.
- [99] Chan, K.-Y., Teo, B.-S.: Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique. *Microelectron. J.*, **37** (10), 2006, p. 1064–1071.
- [100] Mohammadtaheri, M. et al.: The Effect of Deposition Parameters on the Structure and Mechanical Properties of Chromium Oxide Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Coatings*, **8** (3), 2018, p. 111.
- [101] Song, D. et al.: Multi-parameter coupling study of magnetron sputtering nickel–chromium thin film based on Taguchi-gray correlation method. *AIP Adv.*, **11** (3), 2021, p. 035332.
- [102] Chen, H. et al.: Optimization parameters of NiO films by DC magnetron sputtering and improvement of electrochromic properties by a mixed electrolyte. *Opt. Mater.*, **122**, 2021, p. 111639.
- [103] Liang, H. et al.: Experimental and Modeling Study of the Fabrication of Mg Nano-Sculpted Films by Magnetron Sputtering Combined with Glancing Angle Deposition. *Coatings*, **9** (6), 2019, p. 361.
- [104] Huo, H.W. et al.: Preparation and corrosion resistance of magnesium coatings by magnetron sputtering deposition. *J. Mater. Sci.*, **19**, 2003, p. 459. – 462.

- [105] Li, Z.-Y. et al.: Influence of Sputtering Power on the Electrical Properties of In-Sn-Zn Oxide Thin Films Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering. *Coatings*, **9** (11), 2019, p. 715.
- [106] Radev, I. et al.: Catalytic activity of co-sputtered PtIr thin films toward oxygen reduction. *Bulg. Chem. Commun.*, **45** (A), 2013, p. 179.-185.
- [107] Bahrami, A. et al.: Mechanical properties and microstructural stability of CuTa/Cu composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, **364**, 2019, p. 22–31.
- [108] Jung, Y.S. et al.: Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film. *Thin Solid Films*, **445** (1), 2003, p. 63–71.
- [109] Ravanbakhsh, S. et al.: Study on the mechanical properties of magnetron sputtered W-based degradable radiopaque coatings for tiny biodegradable metallic endovascular implants. *Eur. J. Mech. - ASolids*, **101**, 2023, p. 105072.
- [110] Achour, A. et al.: Electrochemical Stability Enhancement in Reactive Magnetron Sputtered VN Films upon Annealing Treatment. *Coatings*, **9** (2), 2019, p. 72.
- [111] Yan, N., Xiong, X.C.: Influence of Magnetron Sputtering Parameters on Surface Properties of TiN-Coated Bearing Steel. *Adv. Mater. Res.*, **785–786**, 2013, p. 970–973.
- [112] Sheikin, E.G.: The pressure dependence of the deposition rate in a magnetron sputtering system. *Thin Solid Films*, **574**, 2015, p. 52–59.
- [113] Qiu, T. et al.: Preparation and performance of an investigated temperature response device based on Sn–3.5 Ag film. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **33** (22), 2022, p. 17888–17899.
- [114] Kiryukhantsev-Korneev, Ph.V. et al.: Mechanical properties and oxidation resistance of Mo-Si-B and Mo-Hf-Si-B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes. *Surf. Coat. Technol.*, **403**, 2020, p. 126373.
- [115] Venkata Ramana, G. et al.: Optimization of sputtering parameters for SmCo thin films using design of experiments. *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 2012, p. 110–117.
- [116] Cantor, B. et al.: Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**, 2004, p. 213–218.
- [117] Yeh, J. -W. et al.: Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.*, **6** (5), 2004, p. 299–303.
- [118] Li, W. et al.: Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review. *Mater. Res. Lett.*, **6** (4), 2018, p. 199–229.
- [119] Abegunde, O. et al.: Substrate effect on the morphology, structural and tribology properties of Titanium carbide thin film grown by RF Magnetron Sputtering. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1378** (2), 2019, p. 022033.
- [120] Cemin, F. et al.: A thermodynamic study on phase formation and thermal stability of AlSiTaTiZr high-entropy alloy thin films. *J. Alloys Compd.*, **838**, 2020, p. 155580.
- [121] Kim, H. et al.: Mechanical and electrical properties of NbMoTaW refractory

high-entropy alloy thin films. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **80**, 2019, p. 286–291.

- [122] Alvi, S. et al.: Synthesis and Mechanical Characterization of a CuMoTaWV High-Entropy Film by Magnetron Sputtering. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (18), 2020, p. 21070–21079.
- [123] Schwarz, H. et al.: CoCrFeNi High-Entropy Alloy Thin Films Synthesised by Magnetron Sputter Deposition from Spark Plasma Sintered Targets. *Coatings*, **11** (4), 2021, p. 468.
- [124] Liu, L. et al.: Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering. *Mater. Des.* **1980-2015**, **46**, 2013, p. 675–679.
- [125] Kim, Y.S. et al.: Structural and Mechanical Properties of AlCoCrNi High Entropy Nitride Films: Influence of Process Pressure. *Coatings*, **10** (1), 2019, p. 10.
- [126] Sha, C. et al.: High entropy alloy FeMnNiCoCr coatings: Enhanced hardness and damage-tolerance through a dual-phase structure and nanotwins. *Surf. Coat. Technol.*, **385**, 2020, p. 125435.
- [127] Zeng, Q., Xu, Y.: A comparative study on the tribocorrosion behaviors of AlFeCrNiMo high entropy alloy coatings and 304 stainless steel. *Mater. Today Commun.*, **24**, 2020, p. 101261.
- [128] Wang, J. et al.: Tribo-mechanical properties of CrNbTiMoZr high-entropy alloy film synthesized by direct current magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, **403**, 2020, p. 126374.
- [129] Ren, B. et al.: Structure and properties of (AlCrMnMoNiZrB_{0.1})N_x coatings prepared by reactive DC sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, **257** (16), 2011, p. 7172–7178.
- [130] Kim, Y.S. et al.: Investigation of structure and mechanical properties of TiZrHfNiCuCo high entropy alloy thin films synthesized by magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.*, **797**, 2019, p. 834–841.
- [131] Kim, Y.-S. et al.: Influence of the Gas Flow Rate on the Crack Formation of AlCoCrNi High-Entropy Metallic Film Fabricated Using Magnetron Sputtering. *Coatings*, **14** (1), 2024, p. 144.
- [132] Kim, Y.-S. et al.: Studies on the Morphological and Mechanical Properties of TiZrHfNiCuCo Metallic Coatings Deposited by DC Magnetron Sputtering. *Coatings*, **14** (9), 2024, p. 1179.

SAŽETAK

Magnetronsko raspršivanje jedna je od najčešće korištenih metoda za nanošenje tankih filmova i prevlaka s precizno kontroliranim svojstvima. Ova se metoda temelji na fizičkom isparavanju mete pod utjecajem iona plazme, pri čemu magnetno polje zadržava elektrone u blizini površine mete povećavajući gustoću plazme i učinkovitost procesa.

U ovom radu analiziraju se različite vrste i metode raspršivanja te ključni parametri tehnologije, poput tlaka radnog plina, snage raspršivanja, udaljenosti između mete i supstrata te vrste magnetskog polja, i njihov utjecaj na svojstva nanesenih prevlaka.

Razmatra se utjecaj procesnih parametara DC magnetronskog raspršivanja i reaktivnog magnetronskog raspršivanja pri nanošenju prevlaka s visokim udjelom amorfnih ili nanostrukturnih faza, ali i višekomponentnih prevlaka te legura visoke entropije. Utjecaj tih parametara od presudne je važnosti te je predmet istraživanja brojnih znanstvenika, pri čemu je dan pregled dosadašnjih istraživanja.

Ovaj rad pruža uvid u prednosti i ograničenja magnetronskog raspršivanja u različitim industrijskim i znanstvenim primjenama, s posebnim fokusom na mogućnosti prilagodbe procesa za specifične aplikacije te razmatranjem utjecaja procesnih parametara na karakteristike prevučenih površina.

Ključne riječi: *magnetronsko raspršivanje, prevlake, parametri raspršivanja, inženjerstvo površina*

ABSTRACT

Magnetron sputtering is one of the most commonly used methods for depositing thin films and coatings with precisely controlled properties. This method is based on the physical vaporization of a target material under the influence of plasma ions, where a magnetic field confines electrons near the target surface, increasing plasma density and process efficiency.

In this review paper, various types and methods of sputtering are analyzed, along with key technological parameters such as working gas pressure, sputtering power, target-to-substrate distance, magnetic field type and their impact on the properties of deposited coatings.

The influence of process parameters in DC magnetron sputtering and reactive magnetron sputtering is examined for depositing coatings with high fractions of amorphous or nanostructured phases, as well as multicomponent coatings and high-entropy alloys. The critical importance of these parameters is highlighted, and an overview of existing research is provided.

This work offers insights into the advantages and limitations of magnetron sputtering across various industrial and scientific applications, with a specific focus on process customization for specific needs and the analysis of how process parameters affect the characteristics of coated surfaces.

Key words:: magnetron sputtering, coatings, sputtering parameters, surface engineering

POPIS OZNAKA I KRATICA

A	dubina erozijske zone mete
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> - mikroskop atomske sile
Al_2O_3	aluminijev oksid
AlTiN	aluminij-titanov nitrid
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> - analiza varijance
BCC	<i>Body-Centred Cubic</i> - Kubična prostorno centrirana struktura
c	koeficijent širine erozijske zone
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> - kemijsko prevlačenje iz parne faze
CrN	kromov nitrid
d	debljina prevlake
DC	<i>Direct Current</i> - istosmjerna struja
DCMS	<i>Direct Current Magnetron Sputtering</i> - magnetronsko raspršivanje istosmjernim izvorom struje
DLC	<i>Diamond Like Carbon</i> - naziv vrste prevlake
E	Youngov modul elastičnosti
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> - energijsko disperzivna spektroskopija
EM	Elektromagnetizam
FCC	<i>Face-Centred Cubic</i> - kubično plošno centrirana struktura
GDOES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i> - optička emisijska spektroskopija pomoću sjajnog izboja
h	udaljenost mete i supstrata
HEA	<i>High Entropy Alloy</i> - viskoentropijske legure
HiPIMS	<i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i> - visokosnažno impulsno magnetronsko raspršivanje
HPPMS	<i>High Power Pulsed Magnetron Sputtering</i> - visokosnažno pulsno magnetronsko raspršivanje
In_2O	indijev oksid

k	vjerojatnost reakcije reaktivnog raspršivanja
KOH	kalijev hidroksid
LED	<i>Light Emitting Diode</i> - svjetlosna dioda
MoB	Molibden-borid
MPPMS	<i>Medium Power Pulsed Magnetron Sputtering</i> - srednje snažno pulsno magnetronsko raspršivanje
NaCl	natrijev klorid
NbB ₂	niobijev borid
N_c	broj raspršenih atoma
N_g	broj molekula reaktivnog plina
N_s	broj deponiranih atoma
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> - organska dioda
PACVD	<i>Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition</i> - plazma potpomognuto kemijsko nanošenje u parnoj fazi
PAPVD	<i>Plasma Assisted Physical Vapour Deposition</i> - plazma potpomognuto fizikalno nanošenje u parnoj fazi
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> - protonska membranska gorivna ćelija
PI	Poliamid
PMS	<i>Pulsed Magnetron Sputtering</i> - Pulsno magnetronsko raspršivanje
PTFE	Politetrafluoretilen
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> - fizikalno nanošenje u parnoj fazi
RF	<i>Radio - Frequency</i> - radiofrekventni
RFMS	<i>Radio - Frequency Magnetron Sputtering</i> - radiofrekventno magnetronsko raspršivanje
S	polumjer mete
sccm	<i>Standard cubic centimetre</i> - mjerna jedinica protoka
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> - pretražni elektronski mikroskop
SiC	silicijev karbid
SiCN	silicij-ugljkov nitrid

SiN ₂	silicijev nitrid
SiO ₂	silicijev oksid
σ	vrijednost unutarnjeg naprezanja prevlake
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> - Sinteriranje plazmenom iskrom
Ta ₂ O ₅	tantalov oksid
TaC	tantalov karbid
TCP	<i>Transparent Conductive Oxides</i> - prozirni vodljiv oksidi
TEM	transmisijski elektronski mikroskop
TiAlO	titan-aluminijev oksid
TiB ₂	titanov borid
TiC	titan karbid
TiCN	titan-ugljik nitrid
TiO ₂	titanov oksid
TiN	titanov nitrid
u_s	gustoća elastične energije
u_v	gustoća elastične energije po jediničnoj debljini prevlake
WC	volfram karbid (tvrđi metal)
x	koordinata točke
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> - difrakcija rendgenskim zrakama
XRF	<i>X-ray Fluorescence</i> - fluorescencija rendgenskim zrakama
Y	učinak raspršivanja