

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Vlastnosti vrstev CN_x připravených
magnetronovým naprašováním

Diplomová práce

Vedoucí práce:

Prof. Ing. Jindřich Musil DrSc.

Autor:

Jan Procházka

Plzeň 2012

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na závěr navazujícího magisterského studia na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně a s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž plný seznam je její součástí.

Při této příležitosti bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Jindřichu Musilovi DrSc. za cenné připomínky a rady, které mi v průběhu práce poskytl, Mgr. Martinu Hromádkovi, Ing. Josefu Sklenkovi za pomoc při přípravě a zpracování vzorků, Ing. Zbyňku Soukupovi Ph.D. za tribologické testy a Ing. Radomíru Čerstvému za RTG analýzy.

Mé díky také patří rodině a přátelům, kteří mě podporovali po celou dobu studia.

V Plzni 2. července 2012

.....

Kristýně

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan PROCHÁZKA**
Osobní číslo: **A11N0159P**
Studijní program: **N3918 Aplikované vědy a informatika**
Studijní obor: **Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Název tématu: **Vlastnosti vrstev CN_x připravených magnetronovým
naprašováním**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudovat současný stav problematiky vytváření tenkých vrstev metodou reaktivního magnetronového naprašování a získané poznatky shrnout v teoretické části.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev a vybranými přístroji pro jejich analýzu.
3. Metodou reaktivního magnetronového naprašování CN_x vrstvy při zadaných depozičních podmínkách, proměřit jejich mechanické vlastnosti a korelovat je s depozičními parametry.



Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **50-80 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce: **Prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.**

Katedra fyziky

Konzultant diplomové práce: **Mgr. Martin Hromádka**

Katedra fyziky

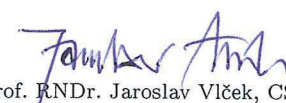
Datum zadání diplomové práce: **1. května 2011**

Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2012**


Doc. Ing. František Vávra, CSc.

děkan




Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 15. května 2011

Abstrakt

V rámci této práce byly naprašeny uhlíkové vrstvy magnetronovou depozicí v argonové atmosféře a vrstvy CN_x reaktivní magnetronovou depozicí v argon-dusíkové atmosféře. Byl zkoumán vliv teploty substrátu T_s a složení výbojového plynu na strukturní, mechanické a tribologické vlastnosti deponovaných vrstev.

Všechny připravené vrstvy jsou dle RTG analýzy amorfni. S rostoucí teplotou substrátu T_s klesá množství dusíku zabudovaného v rostoucí vrstvě. Bylo zjištěno, že nejlepších tribologických vlastností dosahují a-C vrstvy (koeficient tření $\mu \approx 0,1$, koeficient otěru $k \approx 0,15 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$) a tyto nezávisí na teplotě substrátu T_s . Vrstvy CN_x mají vyšší koeficient tření ($\mu \sim 0,25 - 0,40$) a koeficient otěru ($k \sim 0,14 - 0,60 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$).

Klíčová slova

magnetronové naprašování, CN_x , amorfni uhlík, tribologie, mikrotvrdość, elastická vratność

Abstract

This paper reports on carbon coatings and carbon-nitride (CN_x) coatings deposited by reactive magnetron sputtering in argon-nitrogen atmosphere onto Si(100) substrates. The effect of substrate temperature T_s and gas composition on structural, mechanical and tribological properties of sputtered coatings was investigated.

All coatings are X-ray amorphous. The amount of nitrogen incorporated in the growing coating decreases with increasing temperature T_s . It was found that the best tribological performance exhibit a-C coatings (friction $\mu \approx 0,1$, wear $k \approx 0,15 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$). The friction and wear of a-C coatings are independent on substrate temperature T_s . The CN_x coatings exhibit a higher friction ($\mu \sim 0,25 - 0,40$) and wear ($k \sim 0,14 - 0,60 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$).

Keywords

magnetron sputtering, CN_x , amorphous carbon, tribology, microhardness, elastic recovery

Obsah

1	Úvod	10
2	Přehled problematiky	11
2.0.1	Magnetronové naprašování	11
2.1	Fyzikální vlastnosti vrstev	13
2.1.1	Struktura vrstev	13
2.1.2	Tloušťka vrstvy	14
2.1.3	Vnitřní pnutí	15
2.2	Mechanické vlastnosti vrstev	16
2.2.1	Tvrdost	16
2.2.2	Youngův modul pružnosti	19
2.2.3	Elastická vratnost	20
2.3	CN _x	20
2.3.1	Uhlík	20
2.3.2	Dusík	22
2.3.3	Soustavy C - N	23
2.3.4	Amorfní nitrid uhlíku a-CN _x	23
2.4	Tribologie	24
2.4.1	Tření	24
2.4.2	Otěr	26
2.4.3	Tření a otěr povlaků	28
3	Cíle	29
4	Experimentální zařízení	30
4.1	Depoziční zařízení	30
4.2	Příprava vrstev	30

4.2.1	Magnetronové naprašování CN_x vrstev	32
4.3	Měřicí metody	32
4.3.1	Měření mechanických vlastností CN_x vrstev	32
4.3.2	Měření tloušťky vrstvy, drsnosti povrchu a pnutí ve vrstvě	33
4.3.3	Měření fázového složení RTG difrakcí	34
4.3.4	Stanovení prvkového složení vrstev RTG fluorescencí	36
4.3.5	Měření tribologických vlastností	36
5	Výsledky a diskuse	37
5.1	Parametry magnetronového naprašování	37
5.2	Chemické a fázové složení CN_x vrstev	39
5.3	Mechanické vlastnosti CN_x vrstev	42
5.3.1	Srovnání mechanických vlastností vrstev CN_x a Mo	42
5.3.2	Závislost mechanických vlastností vrstev CN_x na T_s	45
5.3.3	Závislost mechanických vlastností vrstev CN_x na p_{N_2}	45
5.4	Tribologické vlastnosti vrstev CN_x	46
5.4.1	Porovnání tribologických vlastností vrstev CN_x a Mo	47
5.4.2	Závislost tribologických vlastností vrstev CN_x na T_s	47
5.4.3	Závislost na p_{N_2}	49
6	Závěr	52

1 Úvod

Během 20. století došlo k obrovskému technickému rozvoji. Stroje a mechanismy jsou složitější, přesnější a jsou kladeny vyšší a vyšší nároky na materiály, z nichž jsou vyrobeny. Spolu s tím je také kladen důraz na vyšší účinnost a nízké provozní a pořizovací náklady. Postupně se tak upouští od součástí s homogenními vlastnostmi a používají se materiály s modifikovaným povrchem a rozvíjí se metody úprav povrchů.

Jednou skupinu metod reprezentují změny povrchové struktury materiálu, např. laserové kalení, iontová implantace, atd., druhou skupinou je tvorba povrchové vrstvy z materiálu, který splňuje požadavky kladené na povrch součásti. Nejčastěji se jedná o ochranné povlaky, které zvyšují životnost součásti, či o funkční povlaky, které součásti dodávají unikátní vlastnosti.

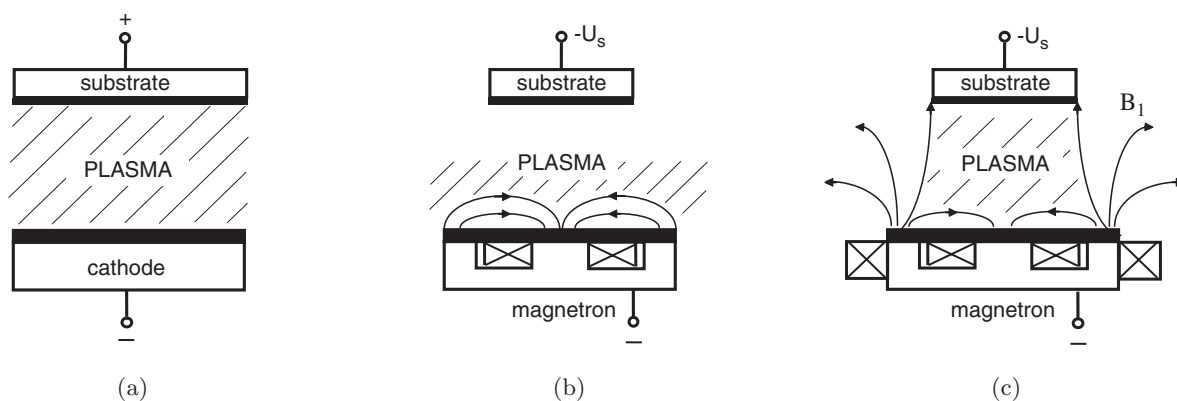
V dnešní době jsou hojně používané žárové nástřiky, jejichž velkou výhodou jsou nízké náklady a vysoká depoziční rychlost. Metody výroby tenkovrstvých materiálů lze rozdělit do dvou skupin, chemická depozice z plynné fáze (CVD) a fyzikální depozice z plynné fáze (PVD). Kvůli vyšší ekologické náročnosti a vysokým teplotám u metod CVD je snaha je nahrazovat metodami PVD, mezi něž se řadí magnetronové depozice. Díky široké škále parametrů, které lze během magnetronové depozice regulovat je možné tímto způsobem připravovat tenkovrstvé materiály s velmi vysokou tvrdostí, např. Al_2O_3 , TiN , atd., tak i materiály unikátních vlastností, např. fotoaktivní TiO_2 .

Tenkovrstvé materiály založené na systému C–N jsou zajímavé pro širokou paletu vlastností, kterých mohou nabývat v závislosti na podmínkách jejich výroby. Tyto vrstvy jsou chemicky inertní, jejich elektrická vodivost a šířka zakázaného pásu je dobře říditelná množstvím dusíku ve vrstvě a mají nízký koeficient tření [1]. Díky vysoké stabilitě vůči světelnému záření a inertnosti mohou být používány jako fotokatalytické vrstvy, díky dobrým tribologickým vlastnostem a biokompatibilitě se nabízí jako tribologické vrstvy u kloubních náhrad. Velkou nevýhodou je zhorčená adheze CN_x vrstev k mnoha substrátům daná různou tepelnou roztažností materiálu vrstvy a substrátu [2].

2 Přehled problematiky

2.0.1 Magnetronové naprašování

Metody magnetronového naprašování se vyvinuly z diodového naprašování, za účelem zvýšení de-
poziční rychlosti. Principem je zapálení doutnavého výboje mezi katodou tvořenou rozprašovaným
materiálem a anodou tvořenou substrátem. Po zapálení výboje je katoda intenzivně bombardována
ionty, které z jejího povrchu vyrážejí atomy materiálu terče, ty následně kondenzují na povrchu
substrátu a vytvářejí tak novou tenkou vrstvu.



Obr. 2.1: Schéma (a) diodového uspořádání, (b) vyváženého a (c) nevyváženého magnetronu.

Převzato z: Musil aj.: “Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing” [3]

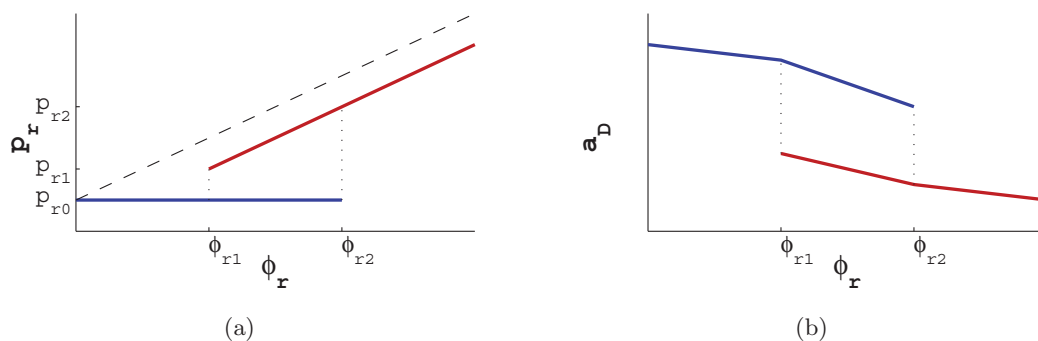
Magnetron je zařízení vytvářející magnetické pole v okolí povrchu terče, vlivem Lorentzovy
síly se tak dráhy elektronů v přielektrodové oblasti prodlužují a stupeň ionizace tak narůstá díky
čemuž je možné udržet výboj při tlaku až o řád nižším, než v případě diodového uspořádání. Další
výhodou magnetronů je možnost ovlivnění geometrie výboje [4].

2.0.1.1 Reaktivní magnetronové naprašování

Pokud se jako pracovní plyn používá inertní plyn, např. Ar, rostoucí vrstva obsahuje pouze atomy
rozprašovaného terče. Je-li cílem vytvářet vrstvy složitějších chemických systémů, např.: TiO₂,

Al_2O_3 , CN_x , atd., je vhodnější použít terče ze základního materiálu (Ti, C, atd...) a jako pracovní plyn používat směs inertního a reaktivního plynu. Regulací složení pracovního plynu lze ovlivňovat stechiometrický poměr atomů v rostoucí vrstvě a odpadá také problém se složitým chlazením terčů z materiálů s nízkou tepelnou vodivostí - typicky oxidy a nitridy kovů.

Materiál terče je rozprašován směsí inertního a reaktivního plynu, v oblasti plazmatu dochází k chemické reakci atomů terče s reaktivním plynem a vzniklé molekuly dosedají na substrát a tvoří tak novou vrstvu. Reaktivní plyn ale reaguje i s povrchem terče a významně tak ovlivňuje podmínky depozice. v případě, že produkty chemické reakce mají nižší výtěžek než čistý materiál, pracuje magnetron ve třech módech daných průtokem reaktivního plynu ϕ_r do systému. Je-li ϕ_r nízké, je veškerý reaktivní plyn spotřebováván reakcí s rozprašeným materiálem, rostoucí vrstva je tak bohatá na atomy materiálu terče a magnetron pracuje v tzv *metalickém módu*.



Obr. 2.2: Hysterézní křivky znázorňující závislost (a) parciálního tlaku p_r a (b) depoziční rychlosti a_D na průtoku ϕ_r reaktivního plynu.

Převzato z: Safi: “Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review” [5]

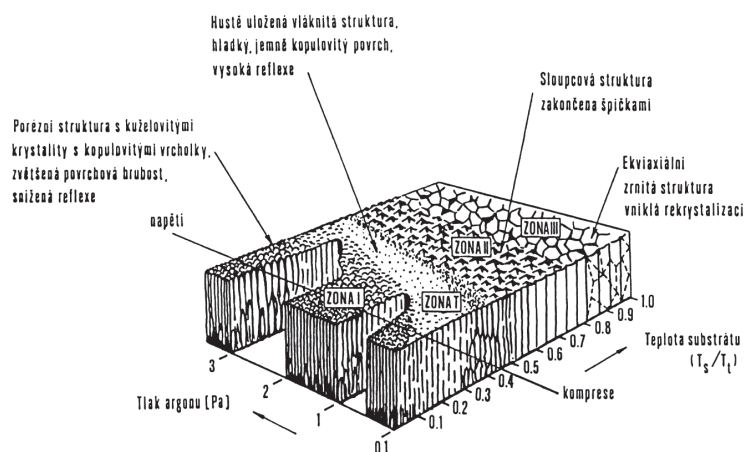
Když průtok plynu ϕ_r překročí hodnotu $\phi_{r,2}$, rozprašený materiál přestane spotřebovávat veškerý reaktivní plyn a dojde k reakci i v erozní zóně terče a tzv. otrávení, které vede ke skokovému snížení depoziční rychlosti a_D a nárůstu parc. tlaku reaktivního plynu p_r . Magnetron tak pracuje v tzv. *reaktivním módu* a rostoucí vrstva je bohatá na reaktivní plyn. Při následním poklesu průtoku plynu musí nejprve dojít k odprašení produktů reakce z erozivní zóny terče a poté následuje skokový přechod do metalického módu při průtoku $\phi_{r,2}$. Je-li během depozice udržován průtok reaktivního plynu mezi hodnotami $\phi_{r,1}$ a $\phi_{r,2}$ pracuje magnetron v tzv. *přechodovém módu*. na obr. 2.2a a obr. 2.2b jsou zobrazeny hysterézní křivky parc. tlaku reaktivního plynu a depoziční rych-

losti, modře jsou znázorněny parametry metalického módu, červeně vlastnosti reaktivního módu, čárkovaně je vynesena závislost parciálního tlaku p_T na průtoku reaktivního plynu ϕ_T v případě, kdy není zapálen výboj.

2.1 Fyzikální vlastnosti vrstev

2.1.1 Struktura vrstev

Všechny mechanické vlastnosti materiálů jsou důsledkem jejich struktury a pochopení metod ovlivňování strukturních vlastností materiálů vede ke tvorbě látek s unikátními vlastnostmi. V případě depozice tenkých vrstev jsou stěžejní energetické poměry na povrchu nově vznikajícího materiálu. Nejvýznamnějšími parametry jsou teplota substrátu T_s a energie dopadajících částic E , nejčastěji řízená pracovním tlakem p_T a předpětím substrátu U_s .



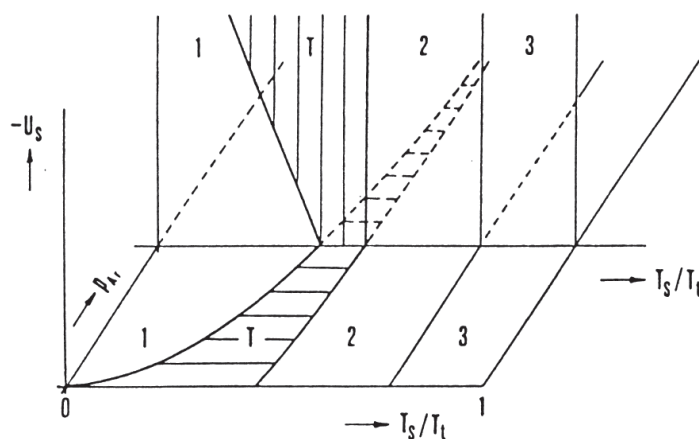
Obr. 2.3: Thortonův model pro napařované vrstvy

Převzato z: Patera: “Mechanické a tribologické vlastnosti nanokompozitních vrstev” [6]

Jeden ze základních modelů struktury vytvořil Thorton. Tento model popisuje vliv celkového tlaku p_T a relativní teploty T_s/T_t , definované jako poměr teploty substrátu během depozice a teploty tání materiálu rostoucí vrstvy, na vznikající strukturu pomocí pohyblivosti dopadajících iontů, viz obr. 2.3. Vznikající struktury Thorton rozdělil do čtyř oblastí v závislosti na relativní teplotě T_s/T_t , v oblasti I ($T_s/T_t < 0,1$) je mechanismus růstu dán nízkou pohyblivostí částic na povrchu a výrazným stínícím efektem, struktura je vysoce porézní tvořená kuželovitými sloupci. V zóně

II ($0,3 < T_s/T_t < 0,5$) je pohyblivost částic na povrchu maximální a projevuje se objemová difúze. Struktura je neporézní a je tvořena sloupcovými zrny oddělenými pevnou hranicí, s rostoucí teplotou přechází plynule do oblasti III ($T_s/T_t > 0,5$), kde je teplota dostačující pro překrystalizaci materiálu. Velmi významná je tzv. přechodová oblast T ($0,1 < T_s/T_t < 0,3$), která tvoří plynulý přechod mezi zónami I a II. Mikrostruktura je díky vyšší pohyblivosti atomů na povrchu neporézní a je tvořena nahuštěnými vláknitými zrny, dodává tak materiálu rostoucí vrstvy unikátní vlastnosti.

Rozšířením tohoto modelu o vliv předpětí U_s vznikl Messierův model, viz. obr. 2.4. Ze schématu je patrný vliv pracovního tlaku, kdy se posouvají hranice jednotlivých zón k vyšším teplotám a zkracuje se přechodová oblast. Naproti tomu předpětí substrátu snižuje teploty při nichž je patrný přechod mezi zónou I a T, ostatní hranice jsou na předpětí nezávislé [6].



Obr. 2.4: Messierův model pro napařované vrstvy

Převzato z: Patera: “Mechanické a tribologické vlastnosti nanokompozitních vrstev” [6]

2.1.2 Tloušťka vrstvy

Strukturu a vlastnosti tenkovrstvých materiálů významně také ovlivňuje jejich tloušťka a vazba mezi substrátem a rostoucí vrstvou. Existuje mezní tloušťka vrstvy, od které je závislost struktury materiálu na tloušťce zanedbatelná. Vrstvy s tloušťkou nižší, než je tato mez, mají strukturu a vlastnosti silně závislé na tloušťce vrstvy [7]. Vrstvy s větší tloušťkou mají přesněji definovanou strukturu a polykrystalické materiály mají větší velikost zrna a menší koncentraci vakancí [8].

Adheze vrstev k substrátu je také závislá na tloušťce vzniklé vrstvy. Vrstvy s větší tloušťkou

mají strukturu bližší objemovému materiálu a vzniklé pnutí dané rozdílnou strukturou rostoucí vrstvy a substrátu může vést k destrukci vrstvy [Marton:2009], použitím vhodných mezivrstev lze výrazně zlepšit adhezi požadované vrstvy k substrátu [9, 10]

2.1.3 Vnitřní pnutí

Vnitřní pnutí σ_i je definováno jako stav napjatosti materiálu bez vnějšího silového zatížení a významně ovlivňuje vlastnosti a chování materiálu. Tlakové vnitřní pnutí zamezuje vzniku a šíření mikrotrhlin a zvyšuje tvrdost materiálu, naopak tahové pnutí tvrdost snižuje a podporuje růst mikrotrhlin. Závislost poklesu tvrdosti na hodnotě tahového pnutí je však strmější než nárůst daný vlivem tlakového pnutí [11]. Při velmi vysokých hodnotách vnitřního pnutí může docházet i k plastické deformaci součásti, u tenkovrstvých materiálů může vést vnitřní pnutí až k destrukci vrstvy.

V ideálním stavu je celkové vnitřní pnutí σ_i v rostoucí vrstvě dáno superpozicí tepelné složky σ_{th} a zbytkového pnutí σ_{in} . Tepelné napětí vzniká důsledkem různých tepelných roztažností materiálu substrátu a materiálu rostoucí vrstvy a je tedy úměrné teplotě depozičního procesu. Vnitřní pnutí σ_{in} je dáno vznikem poruch charakteristických pro naprašované vrstvy, které mají tendenci se shlukovat. Tuto složku vnitřního pnutí lze odstranit objemovou difúzí a s rostoucí teplotou procesu tak její podíl klesá. Pokud platí $T_s \leq 0,3 \cdot T_t$, kde T_s je teplota substrátu a T_t teplota tání materiálu vrstvy, převládá ve vrstvě vnitřní pnutí, při vyšších teplotách je dominantní tepelná složka σ_{th} [6, 12, 13].

Pro určení hodnoty vnitřního pnutí u tenkovrstvých materiálů lze použít Stoneyho vztah využívající rozdíl poloměrů křivosti r vzorku před depoziací a po depoziaci:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_S}{1 - \nu_S} \frac{h_s^2}{h} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right), \quad (2.1)$$

kde E_S je Youngův modul pružnosti substrátu, ν_S je Poissonova konstanta substrátu, h_S je tloušťka substrátu, h je tloušťka vrstvy, r je poloměr křivosti vzorku po depoziaci a r_0 je poloměr křivosti vzorku před depoziací, přičemž bylo uvažováno, že $\frac{1}{r_0} = 0$.

Poloměr křivosti zkoumaného vzorku je dán vztahem:

$$\frac{1}{r(x)} = \frac{y(x)''}{\sqrt{(1 + y(x)'^2)^3}}, \quad (2.2)$$

kde $y(x)$ je výška profilu v bodě x .

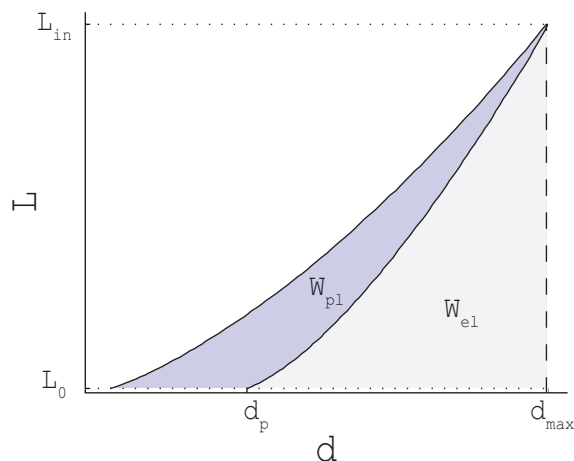
Je-li ve vrstvě stav tahové napjatosti, hodnota σ je kladná, v případě tlakové napjatosti je hodnota σ záporná [14].

2.2 Mechanické vlastnosti vrstev

2.2.1 Tvrdost

Tvrdost je odolnost povrchu materiálu proti vniku cizího tělesa do materiálu. U kovů a keramik se tvrdost měří pomocí indentačních metod, které jsou založeny na vnikání přesně definovaného tělesa (indentoru) do povrchu zkoumaného vzorku. K měření se používají indentory: *Brinellův*, *Rockwellův*, *Koopův* a *Vickersův*.

Průběh měření je popsán tzv. indentační křivkou, viz obr. 2.5, kde L je zatěžovací síla a d hloubka vniku indentoru, d_{\max} je hloubka vpichu při plné zátěži L_{in} , d_p je hloubka vpichu po odlehčení. Plocha pod zatěžovací křivkou je úměrná práci, kterou vykoná tvrdoměr během zatěžování, plocha pod odlehčovací křivkou je úměrná elastické práci W_{el} , kterou vykoná zkoušený materiál během odlehčování. Rozdíl těchto dvou hodnot, tedy plocha uzavřená zatěžovací křivkou, je úměrný práci W_{pl} vykonané k plastické deformaci zkoušeného materiálu.



Obr. 2.5: Indentační křivka měření tvrdosti.

2.2.1.1 Metody měření tvrdosti objemového materiálu

Při měření dle Brinella se jako indentor používají kuličky o průměru D a tvrdostní číslo je značeno **HBS** pro kuličky z kalené a leštěné oceli a **HBW** pro kuličky z tvrdokovu. Brinellova tvrdost je dána vztahem:

$$HB = \frac{0,102 \cdot 2L}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad [\text{Pa}], \quad (2.3)$$

kde L je zátěžná síla a d průměr vtisku kuličky.

Brinellova metoda měření dovoluje jak laboratorní zkoušky za přesných podmínek a nízkých zatěžovacích rychlostí, ale i rychlá měření v provozu pomocí Poldiho či Baumannova kladívka [15].

Při měření dle Rockwellovy metodiky je rozdělení složitější, viz tab. 2.1. Pro měření tvrdosti se používají buď diamantové kužele s vrcholovým úhlem 120° nebo kuličky o průměru $1/8''$, resp. $1/16''$, měří se hloubka vtisku.

Tab. 2.1: Metodiky měření tvrdosti dle Rockwella

Metoda	Indentor	Zatížení	Použití
HRA	jehlan	60kp	tvrdé materiály
HRB	kulička $\phi 1/16''$	100kp	mosazi, oceli
HRC	jehlan	150kp	vysokopevné oceli
HRE	kulička $\phi 1/8''$	100kp	velmi měkké materiály

Tvrdost měřená Vickersovým indentorem, tj. diamantovým čtyřbokým jehlanem s vrcholovým úhlem 136° , je dána vztahem:

$$HV = 1,854 \frac{L}{d^2}, \quad [\text{Pa}] \quad (2.4)$$

kde L je zátěžná síla a d je délka úhlopříčky vpichu jehlanu.

Vickersova metoda, narozdíl od HB, HRB a HRE, je díky indentoru ve tvaru pravidelného jehlanu vhodná i pro měření mikrotvrdostí, neboť vtisky při různých zatíženích si jsou podobné [15].

Měření Koopovo je velice podobné měření dle Vickerse, zde se ale používá kosočtverečný jehlan s úhly sousedních stěn 130° a $172,5^\circ$, kde úhlopříčky vtisku jsou v poměru $7 : 11$. Výsledná tvrdost **HK** se určuje z délky delší úhlopříčky d_1 [15, 16]:

$$HK = 14,22 \frac{F}{d_1^2} \quad [\text{Pa}] \quad (2.5)$$

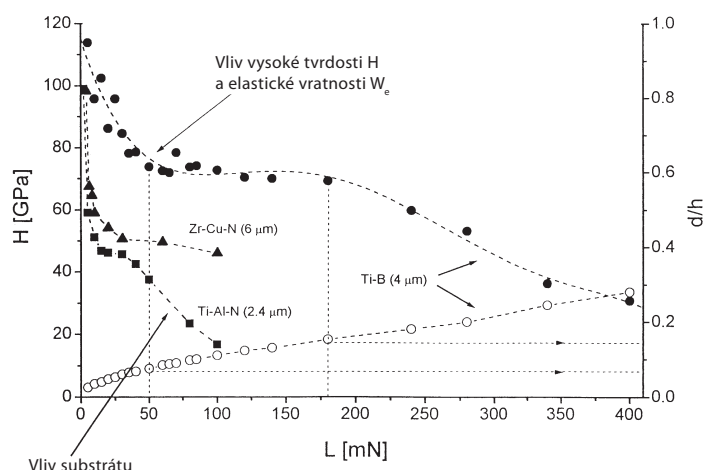
2.2.1.2 Metody měření tvrdosti tenkých vrstev

Při měření tenkých vrstev je nutné zaručit, že výsledky měření nejsou ovlivněny vlastnostmi substrátu, hloubka vtisku je proto omezena na 10 % tloušťky vrstvy. Pro měření tenkých vrstev a jednotlivých zrn polykrystalického materiálu je nutné měřit mikrotvrdost - tvrdost při malých deformacích a malých zatíženích. Pro tyto aplikace jsou vhodné Rockwellovy metody HRA a HRC, Vickersova metoda HV, kde délka společné hrany protilehlých stran musí být menší než $5 \mu\text{m}$, zkouška Berkovichova a cube corner.

Berkovichův indenter tvoří diamantový trojboký jehlan se sklonem stěny $\varphi = 63,5^\circ$, v případě cube corner je sklon $\varphi = 35,26^\circ$. Měřená veličina je hloubka vtisku h a výsledná tvrdost je [17]

$$H = \frac{F}{\sqrt{9}h^2 \text{tg}^2 \varphi} \quad [\text{Pa}] \quad (2.6)$$

Měření mikrotvrdosti, obzvláště u tvrdých materiálů, s sebou nese další omezení. S klesající zatěžovací silou klesá i hloubka vpichu, nepřesnosti a vůle měřicí aparatury přestávají být zanedbatelnými. Indentory používané pro měření mikrotvrdosti mají takový tvar, aby výsledné hodnoty tvrdosti nebyly závislé na velikosti zatěžovací síly, na obr. 2.6 je znázorněna závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* pro různé hodnoty zatížení L , z níž je patrné, že pro nízké hodnoty zatížení nejsou měřené hodnoty reprezentativní. Je tedy nutné měřit tvrdost při zatíženích větších než je minimální zatížení L_{\min} , jehož hodnota roste s tvrdostí měřeného materiálu [18].



Obr. 2.6: Závislost tvrdosti H 2, 4 μm napařované vrstvy Ti–Al–N, 6 μm vrstvy Zr–Cu–N a 4 μm vrstvy Ti–B a poměr d/h 4 μm vrstvy Ti–B v závislosti na zatížení diamantového indentoru L .

Převzato z: Musil aj.: “Measurement of hardness of superhard films by microindentation” [18]

2.2.2 Youngův modul pružnosti

Youngův modul pružnosti popisující elastické vlastnosti materiálu je dán vztahem:

$$E = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_c} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (2.7)$$

kde ν_f je Poissonova konstanta materiálu, ν_i Poissonova konstanta indentoru, E_c tzv. kontaktní modul indentoru a E_i Youngův modul pružnosti indentoru. Vzhledem k tomu, že Poissonova konstanta materiálu není většinou známa, zavádí se tzv. efektivní Youngův modul pružnosti E^* definovaný:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu_f^2} = \frac{1}{\frac{1}{E_c} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}. \quad (2.8)$$

Kontaktní modul indentoru je popsán vztahem:

$$E_c = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}}, \quad (2.9)$$

kde A_p je plocha vtisku a C je derivace odlehčovací křivky $\frac{dd}{dL}$ v bodě maximálního zatížení.

2.2.3 Elastická vratnost

Elastická vratnost W_e popisuje schopnost materiálu vrátit se po odlehčení do svého původního tvaru a je dána poměrem elastické práce W_{el} vykonané během odlehčování a celkové práce W_t nutné k deformaci materiálu.

$$W_e = \frac{W_{el}}{W_{el} + W_{pl}}. \quad (2.10)$$

Dalšími parametry popisujícími odolnost materiálu vůči plastické deformaci jsou poměr H/E^* , poměr H^3/E^{*2} poměr d_p/d [19, 20]. Vysoké hodnoty těchto poměrů napovídají elastickému chování materiálu [20, 21], nedávný výzkum ukázal lepší korelaci odolnosti vůči otěru s poměrem H/E^* než s tvrdostí H samotnou [22]. Očekává se tedy, že zkoumání poměru H/E^* povede k odhadům tribologických vlastností [20].

2.3 CN_x

2.3.1 Uhlík

Uhlík je základní prvek všech organických sloučenin, pomocí jeho izotopu $^{12}_6C$ je definováno Avogadrovo číslo, nestabilní izotop $^{14}_6C$ se používá k určování stáří nálezů. V přírodě se vyskytuje ve formě uhlí, grafitu a diamantu, nově se objevují struktury fullerenů, uhlíkových vláken a nanotrubiček, uhlíkových pěn, atd.

Uhlík je prvek 4.A skupiny, jeho elektronová konfigurace je $1s^2 2s^2 2p^2$ a účastní se kovalentních vazeb v hybridizacích sp^1 , sp^2 a sp^3 . Z chemických látek tvoří organické řetězce, karbidy a uhličitany. V průmyslu je uhlík důležitým zdrojem energie, je nedílnou součástí výroby železa a oceli.

2.3.1.1 Grafit

Grafit je stabilní fáze čistého uhlíku krystalizující v šesterečné soustavě, která je tvořena tzv. grafenovými listy vázanými k sobě Van der Waalsovou silou, vazby v úrovni listu jsou kovalentní s hybridizací sp^2 . Díky tomuto uspořádání je grafit dobrý vodič a má nízký koeficient tření.

2.3.1.2 Diamant

Diamant je metastabilní fáze uhlíku krystalizující v krychlové soustavě, vazby v krystalu jsou kovalentní v hybridizaci sp^3 . Díky tomuto uspořádání je diamant izolant a má vysokou tvrdost.

2.3.1.3 amorfni uhlík a-C

Vrstvy založené na amorfním, nebo nanokrystalickém uhlíku mají výhodné chemické a mechanické vlastnosti, jako je inertnost, vysoká tvrdost, nízký koeficient tření a nízký otěr. V těchto vrstvách je uhlík nejčastěji vázán v hybridizaci sp^2 a sp^3 v libovolném poměru, pokud mají klastry dostatečnou velikost vznikají ve vrstvách nanokrystalu grafitu, nebo diamantu [23].

2.3.1.4 Diamond like carbon (DLC)

DLC je speciální metastabilní forma amorfního uhlíku s velkým podílem vazeb v hybridizaci sp^3 , řadí se mezi polovodiče, je chemicky inertní, opticky transparentní, má nízkou tepelnou vodivost a vysokou tvrdost [24]. Vlastnosti vrstev z DLC jsou silně závislé na depozičních podmínkách, tribologické vlastnosti silně závisí na prostředí, zatížení a rychlosti tření. Vnitřní pnutí ve vrstvách je cca -1.2 GPa a při tloušťkách nad $2 \mu\text{m}$ výrazně zhoršuje adhezi k většině materiálů substrátů [25].

Vlastnosti DLC lze také ovlivňovat příměsemi, např. Si a F zvyšují smáčivý úhel pro vodu, příměsi O a N je snižují [10].

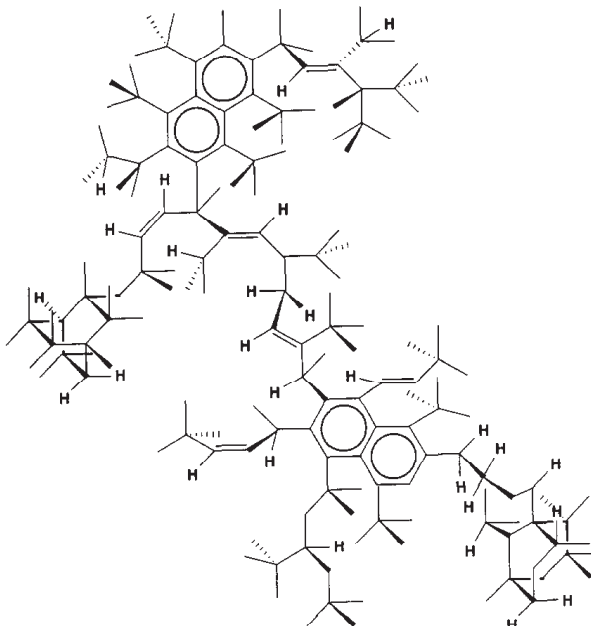
2.3.1.5 Graphite like carbon

Vrstvy obsahující vysokou koncentraci uhlíku v hybridizaci sp^2 jsou označovány jako grafitu podobné právě kvůli struktuře grafenových listů. Tyto povlaky se vyznačují vysokým vnitřním pnutím, kratšími vzdálenostmi mezi listy a atomy uhlíku v hybridizaci sp^2 . Díky tomu mají tyto vrstvy vysokou tvrdost, jsou vodivé, mají nízký koeficient tření a nízký otěr [9, 26].

2.3.1.6 Vodíkaté vrstvy amorfniho uhlíku

Je-li při tvorbě vrstvy přítomen vodík zabudovává se do rostoucího materiálu a silně ovlivňuje jeho vlastnosti. Vodíkaté vrstvy mají menší tvrdost, větší rychlost otěru a menší koeficient tření. Strukturu takovýchto vrstev tvoří klastry šestiúhelníkových plátů ve dvou až třech vrstvách a klastry

uhlíku v hybridizaci sp^3 . Množství vodíku vázaného na uhlík v hybridizaci sp^2 je zanedbatelné [27].



Obr. 2.7: Jedna ze struktur vyskytujících se v systému a–C: H.

Převzato z: Yoshizawa aj.: “Structure of amorphous hydrogenated carbon film prepared from rf plasma deposition” [27]

2.3.2 Dusík

Dusík je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, tvoří 71% zemské atmosféry. Za normálních podmínek je inertní, tvoří oxidy, kyslíkaté kyseliny, nitridy a amonné kationty, v organických sloučeninách vytváří aminoderiváty a nitroderiváty. Vodíkové můstky mezi atomy dusíku a vodíku tvoří vazbu mezi šroubovicemi DNA a RNA, nitroderiváty tvoří významné výbušniny.

2.3.2.1 Nitridy

Nitridy jsou sloučeniny dusíku s oxidačním číslem $-III$.

Nitridy přechodných prvků mají vysokou tvrdost, ořezuvzdornost, vysokou teplotu tání, jsou chemicky inertní. Nitridy některých prvků mají katalytické vlastnosti podobné vzácným kovům. Nitridy titanu jsou tvrdé, ořezuvzdorné, chemicky a tepelně stabilní vrstvy hojně využívané jako

pracovní a ochranné povlaky řezných nástrojů [28], nitridy molybdenu a jiných přechodných kovů se používají jako katalyzátory např. při hydrolyze a výměnných reakcích $\frac{1}{2}\text{H}_2 - \frac{2}{1}\text{D}_2$ [29], nitridy vanadu se používají při syntéze amoniaku, dehydrogenaci n-butanu aj. [30].

Vrstvy nitridu křemičitého Si_3N_4 mají vysokou tvrdost, otěruvzdornost a proto se používají jako součásti keramických a hybridních valivých ložisek [31], řezné plochy obráběcích nástrojů, nebo jako indentory pro měření tribologických vlastností. Pro své biochemické vlastnosti je Si_3N_4 vhodným materiálem pro ortopedické implantáty [32]. Krystalická fáze $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ je předobrazem teoretické fáze $\beta - \text{C}_3\text{N}_4$, která by měla mít tvrdost větší než diamant [33].

2.3.3 Soustavy C - N

2.3.3.1 $\alpha, \beta - \text{C}_3\text{N}_4$

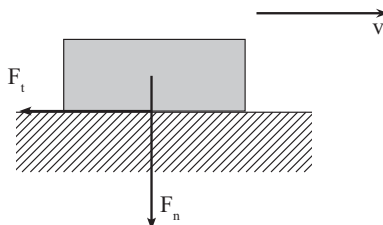
Existence krystalické fáze C_3N_4 je v současné době pouze teoreticky předpokládána na základě struktur Si_3N_4 , které jsou v přírodě stabilní. Výsledky modelů [34] předpokládají vznik materiálu s vyšší tvrdostí, než dosud známý diamant. Experimenty snažící se dosáhnout krystalické struktury $\beta - \text{C}_3\text{N}_4$ dosahují pouze amorfních struktur a-C-N, nebo vedou ke vzniku krystalitů v amorfní matici [35, 36].

2.3.4 Amorní nitrid uhlíku a-CN_x

Během výzkumu systému na bázi C : N se ukázalo, že, i když vrstvy bez krystalické struktury C_3N_4 nedosahují jejich špičkových vlastností, vrstvy amorní nabízejí charakteristiky vhodné pro mnohé aplikace. Mechanické a tribologické vlastnosti těchto vrstev jsou silně závislé na způsobu výroby a na stechiometrickém poměru dusíku k uhlíku v rostoucí vrstvě .

2.4 Tribologie

Tribologie je vědecký obor, který zkoumá vztah mezi dvěma tělesy v kontaktu a vzájemném pohybu a popisuje děje, ke kterým při tomto pohybu dochází.



Obr. 2.8: Vzájemné silové působení při smyku dvou těles.

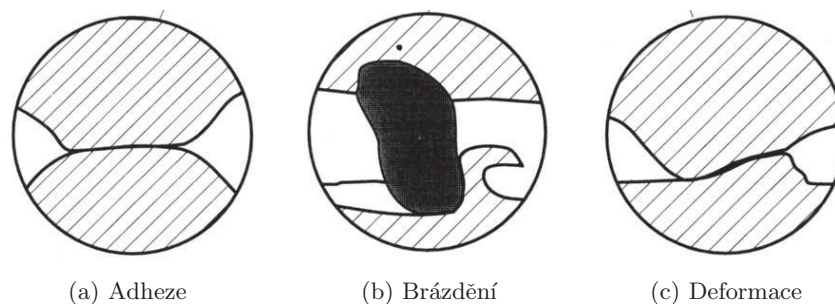
2.4.1 Tření

Při vzájemném pohybu dvou těles, např. smýkání břemene po podložce, vzniká síla F_t , která působí proti směru pohybu a je úměrná síle L , která je udržuje v kontaktu.

$$F_t = \mu L \quad (2.11)$$

Konstanta μ se nazývá koeficient tření a je závislá na vlastnostech obou styčných ploch. V praxi se rozlišují dva případy, statický koeficient tření a dynamický koeficient tření. Statický koeficient tření udává prahovou sílu, která je nutná k uvedení těles do vzájemného pohybu, dynamický koeficient tření udává sílu nutnou k udržení vzájemného rovnoměrného přímého pohybu obou těles.

Jelikož žádné těleso nemá dokonale hladký povrch, styčnou plochu při kontaktu dvou těles tvoří jen velmi malá část jejich povrchu a pouze na této části dochází k interakci. Tuto interakci lze popsat třemi jevy, které pak způsobují odpor proti vzájemnému pohybu styčných ploch.



Obr. 2.9: Mechanismy tření smýkajících se těles

Převzato z: Holmberg and Matthews: “Coatings tribology” [37]

Prvním mechanismem je vzájemná adheze výčnělků jednotlivých povrchů, kde se předpokládá, že dojde ke svaru těchto výčnělků a při vzájemném pohybu těles dochází k přetrhávání těchto vazeb a k vytváření nových, viz obr. 2.9a. Tento jev je nejvýznamnější za předpokladu tření dvou identických kovových materiálů, jejichž povrchy nejsou kontaminované povrchovou oxidací a zanedbatelný za předpokladu přítomnosti maziva.

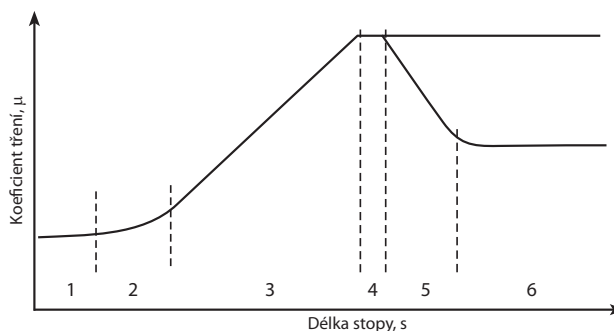
Druhým jevem je brázdění (z angl. ploughing). Zde se předpokládá existence výčnělků jednoho povrchu výrazně tvrdších než u povrchu druhého tělesa. Tyto výčnělky pak brázdí povrch tělesa s nižší tvrdostí plastická deformace tak vytváří odpor vůči vzájemnému pohybu, viz obr. 2.9b. Tento efekt je zanedbatelný, jestliže dochází ke tření dvou stejných materiálů bez přítomnosti částic, nebo pokud dochází ke tření hladkého tvrdého povrchu vůči měkkému, největšího významu nabývá při tření stejných materiálů s velkou koncentrací částic na styčné ploše.

Třetím mechanismem je deformace výčnělků, kdy při vzájemném pohybu styčných ploch dochází k jejich deformaci a práce k tomu nutná vyvozuje odpor vůči vzájemnému pohybu, viz obr. 2.9c. Největšího významu nabývá u statického koeficientu tření, kdy nedochází ke změně tvaru styčných ploch a výčnělky jednoho povrchu zapadají do prohlubní povrchu druhého. Během tření však dochází k vyhlazování povrchu a tak ke snižování koeficientu tření.

Celkové tření je pak tvořeno součtem výše uvedených jevů a v průběhu tření se mění jak jejich význam, tak i hodnoty koeficientů tření. Časový průběh koeficientu tření, respektive závislost na délce třecí dráhy, lze rozdělit do 6 fází, viz obr. 2.10. V první fázi jsou nejdominantnější mechanismy potlačování/brázdění a deformace. Během této fáze dochází k lehkému oleštění povrchů a odstranění povrchových nečistot, oxidické vrstvy, atd. V druhé fázi dochází ke kontaktu čistých

materiálů a díky hladšímu povrchu dojde k navýšení koeficientu tření kvůli zvýšené adhezi. Ve třetí fázi je nejvýznamnější brázdění, kdy materiál uvolněný předchozím třením zůstává na rozhraní a zvyšuje tak koeficient tření. Při tření stejných materiálů dochází k brázdění obou povrchů, což vede k maximálnímu vlivu brázdění na celý koeficient tření. Zvyšuje se také adheze obou povrchů kvůli větším styčným plochám.

Ve čtvrté fázi dochází k ustálení množství částic na rozhraní a také k ustálení nerovností styčných ploch, neboť tok částic mimo rozhraní se vyrovná tvorbě nových částic otěrem a nárůst nerovnosti povrchu se vyrovná s jeho olešťováním. V páté fázi dochází k oleštění tvrdší plochy, koeficient tření klesá jak kvůli nižším deformacím tak i kvůli úbytku brázdění. Tento děj pokračuje do té doby, než se na povrchu tvrdšího tělesa vytvoří hladká plocha, na které se nemohou snadno zachycovat částice a dojde tak i k doleštění povrchu měkčího tělesa. V této šesté fázi už dochází ke kvazirovnováze a koeficient tření nabývá ustálených hodnot. Pokud jsou materiály obou těles stejné, nebo nedojde k obroušení nerovností tvrdšího tělesa, fáze 5 nenastane a fáze 4 tak vede přímo k ustálenému stavu.



Obr. 2.10: Velikost koeficientu tření v závislosti na čase

Převzato z: Holmberg and Matthews: “Coatings tribology” [37]

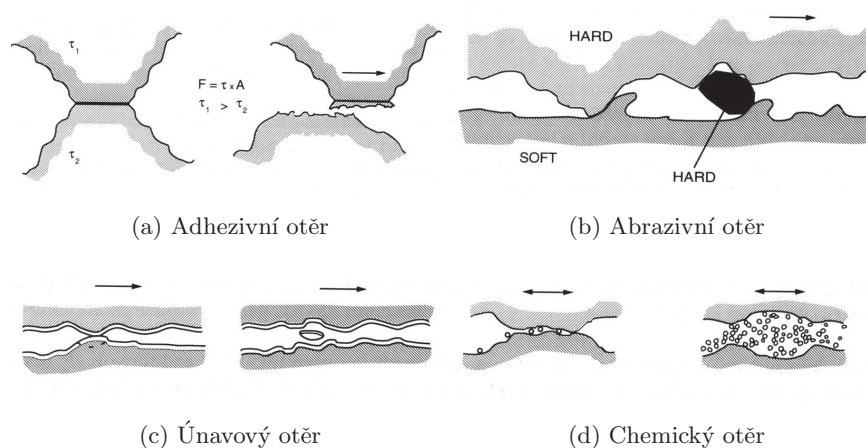
2.4.2 Otěr

Otěr je definován jako úbytek materiálu na rozhraní dvou těles vlivem jejich vzájemného tření. Základní mechanismy otěru jsou *adhesivní*, *abrazivní*, *únavový* a *chemický*. Mechanismus otěru jednotlivých těles je pak jejich kombinací. Kvantitativně tento úbytek popisuje rychlost otěru (z

ang. Wear Rate), někdy též koeficient otěru (z angl. Wear Coefficient), k :

$$V = kL \cdot l, \quad (2.12)$$

kde V je objemový úbytek materiálu, L je přítláčná síla a l je délka tření.



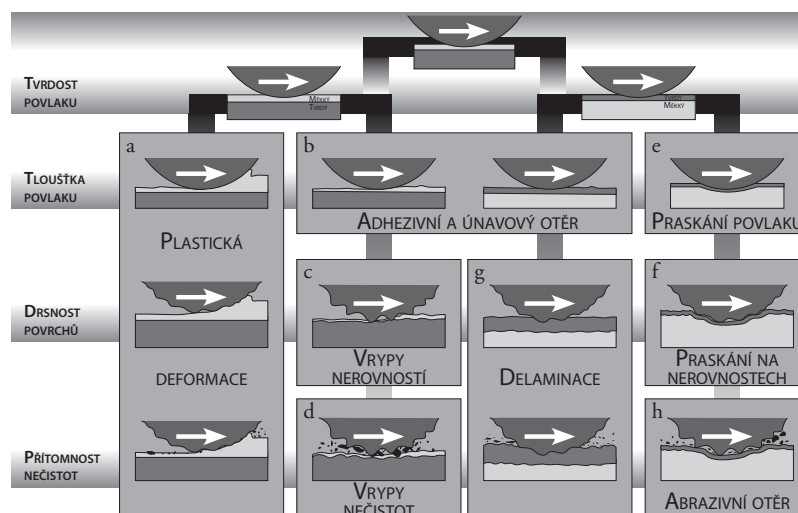
Obr. 2.11: Mechanismy otěru smýkajících se materiálů

Převzato z: Holmberg and Matthews: "Coatings tribology" [37]

K adhesivnímu otěru dochází v případě, že při kontaktu výčnělků jednotlivých povrchů dochází ke svaru a síla vazby je větší než pevnost v tahu jednoho z materiálů. Při otěru tak dochází k vytrhávání částí povrchu jednoho z těles, viz obr. 2.11a, v případě abrazivního otěru dochází k plastické deformaci výstupků a následně k jejich oddělení. Únavový otěr nastává za situace, kdy periodické namáhání výstupků způsobuje tvorbu a šíření prasklin pod povrchem a po určité době tak dojde k porušení, vylomení, větší části povrchu i za podmínek, při kterých by k tomuto porušení dojít nemělo. Tento způsob degradace materiálu se nejčastěji vyskytuje např. na odvalovacích plochách valivých ložisek, železničních kol a kolejnic. Chemický otěr nastává tehdy, vyskytuje-li se na rozhraní těles látka, která chemicky reaguje s jedním z povrchů a buď tento povrch rozpouští, nebo usnadňuje jeho otěr. Pokud k úbytku materiálu dochází i bez vzájemného pohybu jednotlivých povrchů jedná se čistě o korozi.

2.4.3 Tření a otěr povlaků

Doposud byly zmiňovány tribologické mechanismy a vlastnosti homogenních materiálů, v současnosti ale těchto tribologických soustav ubývá na úkor soustav s ochrannými povlaky a vrstvami. Tyto ochranné vrstvy umožňují buď použití méně kvalitních základních materiálů při zachování stávající funkčnosti, zvýšení odolnosti a účinnosti při použití stávajících materiálů a nebo vytvoření soustav se zcela novými vlastnostmi.



Obr. 2.12: Mechanismy tření a otěru tribologických povlaků

Prevzato z: Holmberg and Matthews: “Coatings tribology” [37]

Tribologické vrstvy můžeme rozdělit do dvou skupin, první tvoří materiály s nižší tvrdostí, než jakou má základní materiál. Jejich cílem je snížit koeficient tření vzniklé soustavy tím, že snadno vytvoří hladký povrch jak na základním materiálu, tak i na povrchu smýkaného tělesa. Má-li smýkané těleso vysokou drsnost nebo jsou-li přítomny nečistoty, dochází k výraznému otěru povrchové vrstvy a k její rychlé destrukci.

Druhou skupinu tvoří materiály s vyšší tvrdostí, než jakou má základní materiál. Tyto vrstvy ochraňují základní materiál před brázděním a snižují tak koeficient otěru daného materiálu. Má-li základní materiál výrazně nižší tvrdost a je-li tribologická vrstva příliš tenká může během tření docházet k praskání ochranné vrstvy a delaminaci. Toto vede k destrukci vrstvy a výraznému zvýšení koeficientu otěru.

3 Cíle

Dílčí cíle diplomové práce byly stanoveny následovně:

1. Prostudovat současný stav problematiky vytváření tenkých vrstev metodou reaktivního magnetronového naprašování a získané poznatky shrnout v teoretické části.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev a vybranými přístroji pro jejich analýzu.
3. Metodou reaktivního magnetronového naprašování připravit CN_x vrstvy při zadaných depozičních podmínkách, proměřit jejich mechanické vlastnosti a korelovat je s depozičními parametry.

4 Experimentální zařízení

4.1 Depoziční zařízení

Depoziční systém, viz obr. 4.1, tvoří ocelová válcová komora (1) s koaxiálně uloženým magnetronem (2) a držákem substrátu (3), která je od čerpacího systému oddělena deskovým ventilem připojeným k přírubě (4). Magnetron s terčem, viz obr. 4.2, je umístěn pevně na přírubě (5) a je od ní elektricky izolován. Na tuto přírubu jsou napojeny i přívody pracovních plynů (6), jejichž průtok je regulován hmotnostním průtokoměrem. Odporově vyhřívaný držák substrátu je upevněn k přírubě (7) a elektricky izolován. Toto upevnění dovoluje variabilní nastavení vzdálenosti substrátu od terče. Poslední součástí je posuvná clonka (8). Díky této clonce lze přesně regulovat aktivní dobu depozice a také efektivně očistit terč od adsorbované vrstvy nečistot.

V průběhu depozice lze měřit tlak v pracovní komoře pomocí triodového vakuoměru, kapacitronu a Piraniho měrky, jejichž sondy jsou připojeny k přírubě (9), teplota substrátu je měřena termočlávkovou sondou umístěnou pod povrchem držáku substrátu.

Čerpací systém se skládá z difúzní vývěvy a dvoustupňové rotační vývěvy, parametry jsou uvedeny v tab. 4.1.

Tab. 4.1: Parametry použitých vývěv.

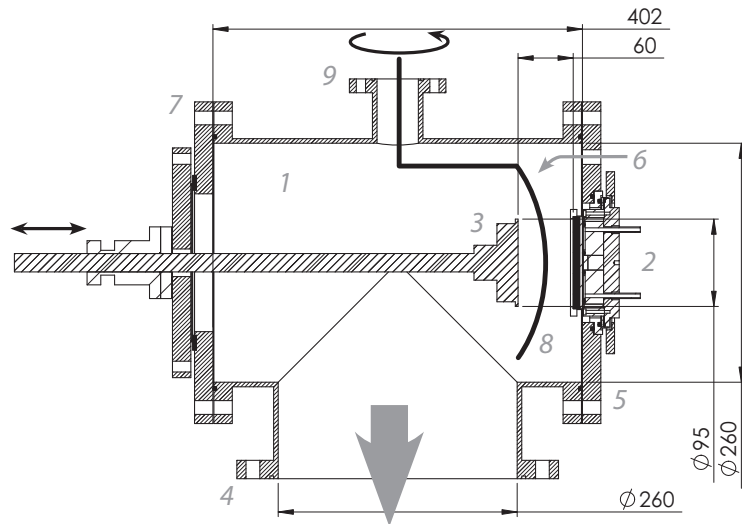
	Čerpací rychlost [dm ³ s ⁻¹]	Mezní tlak [Pa]
Difúzní vývěva	2000	10 ⁻³
Rotační vývěva	11	0,5

Tab. 4.2: Parametry použitých tlakoměrů.

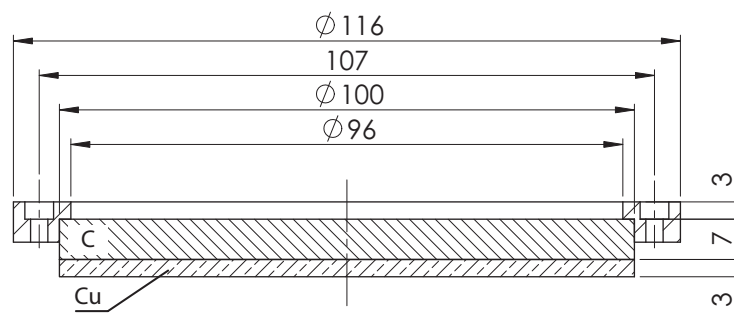
	Maximální tlak [Pa]	Minimální tlak [Pa]
Piraniho měrka	10 ⁵	10 ⁻¹
Triodová měrka	10 ²	10 ⁻⁶
Kapacitní měrka	13,3	0

4.2 Příprava vrstev

Všechny diskutované vrstvy byly deponovány reaktivním magnetronovým naprašováním na systému popsaném v kapitole 4.1.



Obr. 4.1: Schéma uspořádání a základní rozměry depoziční komory.



Obr. 4.2: Konfigurace a rozměry terče pro napařování CN_x vrstev.

4.2.1 Magnetronové naprašování CN_x vrstev

Pro depozice byly použity oboustranně leštěné křemíkové substráty o přednostní orientaci (100) a tloušťce $d = 0,381$ mm. Pro měření vnitřního pnutí byl použit vzorek o rozměrech 5×35 mm, ostatní analýzy byly prováděny na vzorku o rozměrech 20×20 mm.

Před každou depozicí byly vzorky min. 10 min ultrazvukově čištěny v acetonové lázni a poté upevněny na stolek aparatury ocelovými držáky.

Komora byla nejdříve vyčerpána rotační vývěvou na tlak ~ 20 Pa, poté byl přepnut rohový ventil z přímého čerpání na čerpání difúzní vývěvy, otevřen deskový ventil a v případě vyhřívání substrátu byla nastavena teplota T_s a zapnut výhřev. Takto byla komora evakuována na základní tlak $< 3 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Následně byl pro snížení čerpací rychlosti přivřen deskový ventil a pomocí regulace průtoku argonu φ_{Ar} byl nastaven pracovní tlak argonu p_{Ar} , po ustálení a s uzavřenou clonkou byl zapálen výboj a proběhlo 3minutové čištění terče od adsorbovaných nečistot. Poté byl pomocí regulace průtoku dusíku φ_{N_2} nastaven pracovní tlak $p_T = 1$ Pa a po ustálení bylo zároveň zahájeno měření času depozice, byla odsunuta clonka a stolek se substráty byl přisunut do vzdálenosti $d_{S-T} = 60$ mm od terče.

Během depozice byl pomocí regulace průtoku dusíku udržován celkový tlak p_T a výbojový proud $I_D = 0,5$ A.

Po uplynutí zvoleného času byly odpojeny zdroje napětí, uzavřeny přívody pracovních plynů a otevřen deskový ventil. Po vychladnutí byly vzorky vyměněny. Poté byla buď zahájena nová depozice, nebo byl systém vyčerpán na tlak cca 1 Pa a uzavřen.

4.3 Měřicí metody

4.3.1 Měření mechanických vlastností CN_x vrstev

Pro automatizované měření mikrotvrdomosti H , efektivního Youngova modulu E^* a elastické vratnosti W_e byl použit počítačově řízený mikrotvrdoměr Fischerscope H100, který vychází z Vickersovy metodiky, viz. kap. 2.2.1.1, s tím rozdílem, že se po celou dobu měření zaznamenává hloubka vpichu. Díky nastavitelným hodnotám zátěže v rozmezí $0,4 - 1000$ mN, kde je nejistota měření menší než 1 % [38], lze na tomto mikrotvrdoměru měřit široké spektrum materiálů od velice měkkých

elastomerů po supertvrdé povlaky řezných nástrojů, je však nutné zaručit aby maximální hloubka vpichu d nepřekročila 10 % tloušťky vrstvy h a aby zatěžovací síla splňovala podmínky popsané v kap. 2.2.1.2.

Výstupem z měření na přístroji Fischerscope H100 je tzv. indentační křivka a tabulka předem vybraných mechanických vlastností, které lze měřit. Kvůli vyšší přesnosti provádí systém Fischerscope automatickou korekci na tvar indentoru a zaznamenává jak hodnoty korigované, tak nekorigované. Pro hodnocení hloubky vpichu d byly zaznamenávány hodnoty nekorigované hloubky vtisku, pro výpočet tvrdosti H , Youngova modulu pružnosti E^* , elastické vratnosti W_e a poměru d_p/d byly použity hodnoty korigované.

Tvrdot materiálu je popsána vztahem:

$$H = \frac{L}{26,43 d_c^2}, \quad (4.1)$$

kde L je maximální zatěžovací síla a d_c tzv. kontaktní výška, popisující jak velká plocha indentoru je v kontaktu s povrchem zkoumaného materiálu.

4.3.2 Měření tloušťky vrstvy, drsnosti povrchu a pnutí ve vrstvě

Pro určení tloušťky vrstvy, drsnosti a vnitřního pnutí bylo použito kontaktního profilometru DEKTAK8. Toto zařízení přejíždí po povrchu vzorku diamantovým hrotem umístěným na ramínku. Profil vzorku je pak přes elektrodynamické převodníky převáděn na elektrické impulzy zpracovatelné počítačem. Kvůli vysoké citlivosti a náchylnosti k otřesům je přístroj umístěn na plovoucím stolku, parametry měření jsou uvedeny v tabulce tab. 4.3.

Tab. 4.3: Parametry profilometru DEKTAK8.

Vzorkovací frekvence f	300 Hz
Zatížení hrotu L	1-15 mg
Doba měření	3-100 s
Měřená vzdálenost x	50 μm – 50 mm
Vertikální rozlišení δy při zvoleném rozsahu y	1Å/65kÅ; 10Å/655kÅ; 40Å/2620kÅ
Laterální rozlišení δx	$x/(t \cdot f)$

Tloušťka vrstev h byla měřena na schodu vzniklém zakrytím části povrchu vzorku během de-
pozice. Pro každý vzorek bylo provedeno pět měření z nichž byl počítán aritmetický průměr.
Vydělením tloušťky vrstvy dobou depozice byla stanovena depoziční rychlost a_D .

Pro určení hodnoty vnitřního pnutí byl použit vzorek o rozměrech $35 \times 0,5$ mm a vždy byla
provedena alespoň dvě měření profilu vzorku, z nichž byla dle Stoneyho vztahu, viz kap. 2.1 určena
hodnota vnitřního pnutí.

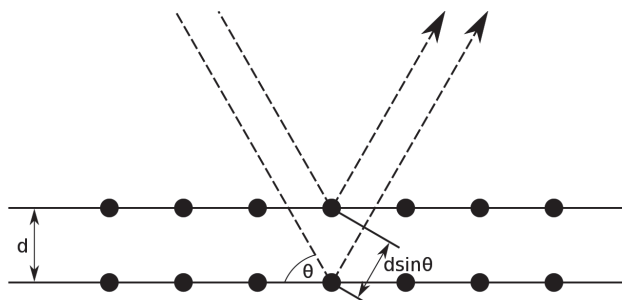
Drsnost povrchu lze popisovat několika parametry, v této práci byla použita střední aritmetická
odchylka R_a daná vztahem:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |\delta y(x)| dx, \quad (4.2)$$

kde l je délka měřené části a $\delta y(x)$ je odchylka profilu od střední čáry $\langle y \rangle$. Hodnota R_a byla
stanovena jako střední hodnota z 5 měření v různých místech vzorku na úsečce délky $250 \mu\text{m}$, s
laterálním rozlišením $0,014 \mu\text{m}$.

4.3.3 Měření fázového složení RTG difrakcí

Fázové složení naprašovaných vrstev bylo měřeno metodou XRD na přístroji PANalytical X'pert
XRD, který používá měděnou katodu s charakteristickým zářením o vlnové délce $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ a
Bragg-Brentanovo uspořádání.



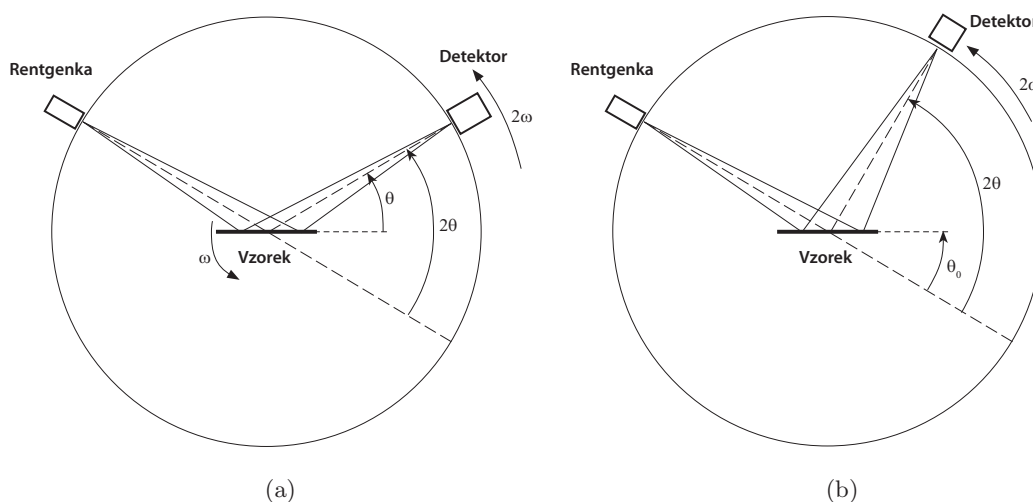
Obr. 4.3: Podmínka maxima interference záření odraženého od osnovy rovin

Dopadající RTG záření rozkmitává elektronové obaly atomů vzorku, které začnou kmitat se
stejnou vlnovou délkou λ a fází φ , jakou má dopadající záření. Jsou-li atomy pravidelně uspořádány
dochází v určitém směru k zesílení odraženého záření. Tento směr popisuje Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (4.3)$$

kde $n \in N$ je řád reflexe, d_{hkl} je mezivrstevná vzdálenost roviny s Millerovými indexy (h, k, l) a θ je úhel dopadu a odrazu RTG záření, viz obr. 4.3.

V případě Bragg-Brentanova uspořádání, viz obr. 4.4, se vzorek umístěný ve středu kružnice otáčí úhlovou rychlostí ω a detektor se po této kružnici pohybuje rychlostí 2ω , záření je tak detekováno pouze pro úhly splňující Braggovu rovnici 4.3 a pro roviny rovnoběžných s povrchem vzorku. V případě tenkých vrstev je vhodné měřit při tzv. malých úhlech, kde je pozice rentgenky a vzorku fixována a pohybuje se pouze detektor, tím je omezen vliv substrátu na měření při větších úhlech θ . V tomto případě dochází k detekci difraktovaného záření od všech rovinných osnov.



Obr. 4.4: Schéma XRD analýzy v Bragg-Brentanově uspořádání (a) a v uspořádání pro měření při malém úhlu (b).

Převzato z: Patera: “Mechanické a tribologické vlastnosti nanokompozitních vrstev” [6]

Výsledná závislost intenzity I detekovaného záření na úhlu 2θ se nazývá difraktogram a z poloh difrakčních maxim a jejich intenzit lze porovnáním s difraktogramy standardů určit fázové složení zkoumaného vzorku. Z difraktogramu lze z posuvu difrakční linie určit makropnutí, z pološířky difrakční čáry lze určit mikropnutí a pomocí Scherrerovy rovnice 4.4 velikost zrn [39].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.4)$$

kde τ je střední velikost zrn, λ je vlnová délka záření, β je tzv. pološířka spektrální čáry, θ je Braggův difrakční úhel a K je faktor tvaru částice. Pro sférické částice se volí $K = 0,89$, pro kubické $K = 0,94$. Pro zrna neznámého tvaru se volí implicitně $K = 0,9$ [40].

4.3.4 Stanovení prvkového složení vrstev RTG fluorescencí

Zastoupení jednotlivých prvků v připravovaných vrstvách bylo měřeno na XRF spektrometru PANalytical MagiX PRO, kde intenzivní RTG záření vybudí elektrony v jednotlivých atomech vzorku na vyšší hladiny a ty v rámci deexcitace vyzařují charakteristické RTG záření. Spektrální analýzou tohoto fluorescenčního záření lze získat prvkové složení vzorku a poměrné zastoupení jednotlivých prvků.

4.3.5 Měření tribologických vlastností

Tribologické vlastnosti zkoumaných vrstev byly měřeny na pin-on-disc tribometru firmy CSM instruments. Zkoumaný vzorek je umístěn na otočný stolek a konstantní silou L_{tr} je na něj přitlačována kulička předepsaných vlastností. Vzorek se otáčí konstantní rychlostí a zaznamenávána je třecí síla, přímým výstupem je závislost koeficientu tření μ na délce třecí stopy l . Analýzou tvaru a hloubky třecí stopy lze stanovit koeficient otěru vrstvy k a mikroskopickým měřením tvaru kuličky lze stanovit míru a charakter opotřebení kuličky.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Parametry magnetronového naprašování

V rámci této diplomové práce byly na aparatuře popsané v kapitole 4.1 vytvořeny metodou reaktivního magnetronového naprašování tři série vzorků systému CN_x . Byl použit DC magnetron o $\varnothing 100$ mm s grafitovým terčem, viz obr. 4.2. Cílem bylo zkoumat vliv teploty T_s a parciálního tlaku dusíku p_{N_2} na mechanické a tribologické vlastnosti tenkých vrstev systému CN_x . Pro porovnání mechanických a tribologických vlastností byl použit vzorek Mo připravený magnetronovým naprašováním v čistě argonové atmosféře na ocelový substrát na plovoucím potenciálu ve vzdálenosti $d_{S-T} = 70$ mm od terče, depoziční parametry jsou uvedeny v tab. 5.5.

Tab. 5.1: Konstantní depoziční parametry

Výbojový proud	$I_d = 0,5$ A
Celkový tlak	$p_T = p_{Ar} + p_{N_2} = 1$ Pa
Vzdálenost substrátu od terče	$d_{S-T} = 60$ mm
Předpětí	$U_s = U_{fl}$
Doba depozice mezivrstvy	$t_{d0} = 20$ min

Byly připraveny tři série vzorků na Si(100) substrát na plovoucím potenciálu ($U_s = U_{fl}$) v závislosti na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} v rozmezí 0 – 1 Pa. První série byla připravena na nevyhříváný substrát, $T_s = RT$, série B při teplotě $T_s = 250$ °C a série C při teplotě $T_s = 500$ °C.

Pro zlepšení adheze vrstev CN_x k substrátu byla u vrstev deponovaných při $T_s = RT$ a 250 °C vložena mezi substrát a CN_x vrstvu tenká vrstva a–C deponovaná v argonové atmosféře při tlaku $p_{Ar} = 1$ Pa po dobu $t_{d0} = 20$ min. Depoziční parametry nadeponovaných vrstev jsou uvedeny v tabulkách tab. 5.2 - 5.4.

Tab. 5.2: Depozční parametry CN_x vrstev série A deponovaných při $T_s = RT$.

N°	p_{N_2}	p_{Ar}	t_d	U_d	h	h_{CN_x}	a_D
	[Pa]	[Pa]	[min]	[V]	[nm]	[nm]	$[\frac{\text{nm}}{\text{min}}]$
A0	0.0	1.0	135	640	1786	–	13
A1	0.2	0.8	110	700	4103	3839	32
A2	0.4	0.6	80	685	3542	3277	35
A3	0.6	0.4	80	690	4171	3907	42
A4	0.8	0.2	45	730	3243	2978	50
A5	1.0	0.0	50	730	4036	3772	58

 Tab. 5.3: Depozční parametry CN_x vrstev série B deponovaných při $T_s = 250^\circ\text{C}$.

N°	p_{N_2}	p_{Ar}	t_d	U_d	h	h_{CN_x}	a_D
	[Pa]	[Pa]	[min]	[V]	[nm]	[nm]	$[\frac{\text{nm}}{\text{min}}]$
B0	0.0	1.0	140	630	2381	–	17
B1	0.2	0.8	130	695	4414	4074	27
B2	0.4	0.6	90	710	3966	3625	33
B3	0.6	0.4	70	710	3590	3250	36
B4	0.8	0.2	60	710	3592	3252	41
B5	1.0	0.0	50	715	3735	3395	49

 Tab. 5.4: Depozční parametry CN_x vrstev série C deponovaných při $T_s = 500^\circ\text{C}$.

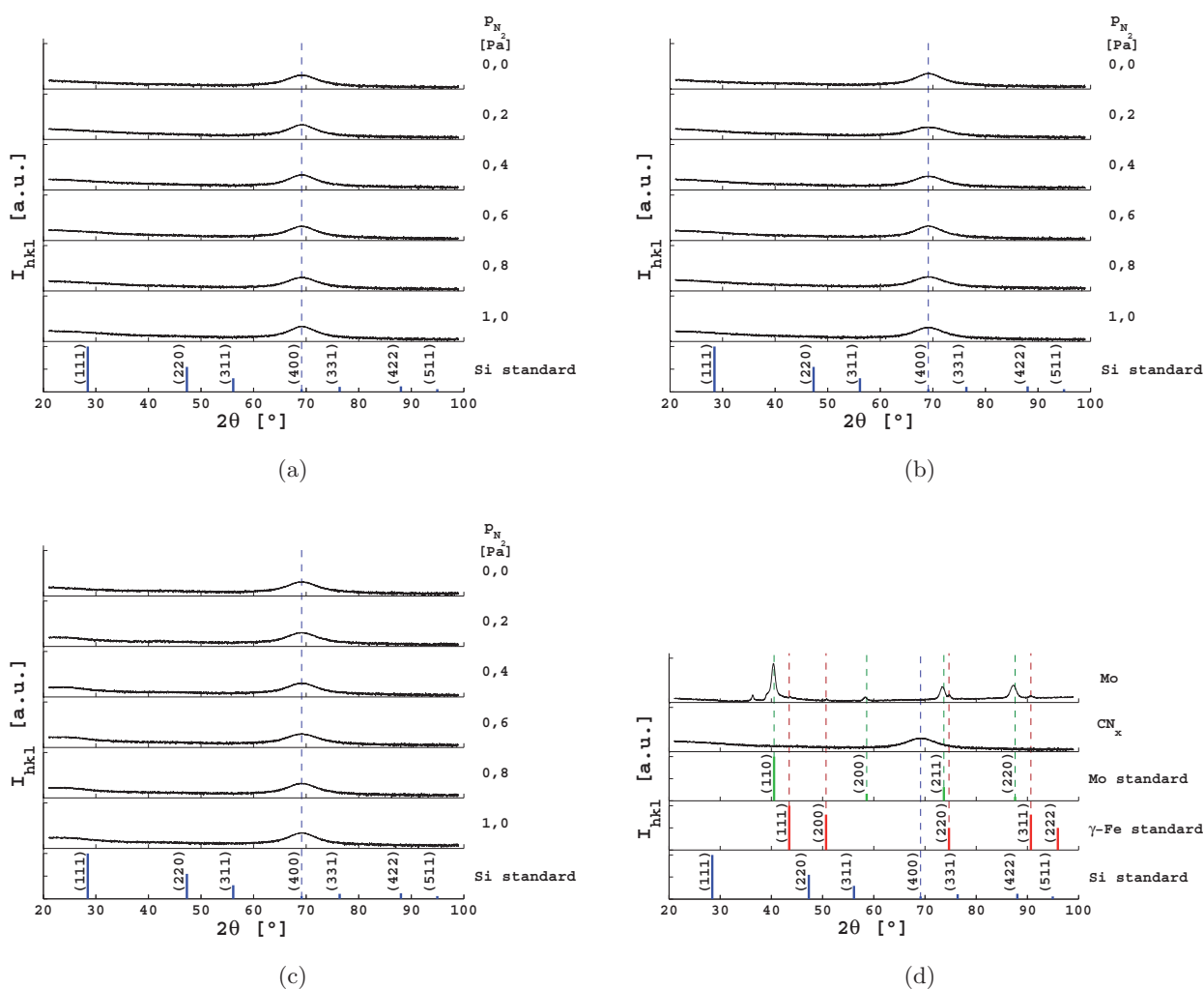
N°	p_{N_2}	p_{Ar}	t_d	U_d	h	a_D
	[Pa]	[Pa]	[min]	[V]	[nm]	$[\frac{\text{nm}}{\text{min}}]$
C0	0.0	1.0	120	635	2900	24
C1	0.2	0.8	140	685	2940	21
C2	0.4	0.6	120	695	2630	22
C3	0.6	0.4	90	690	2450	27
C4	0.8	0.2	80	695	2420	30
C5	1.0	0.0	75	695	2700	36

Tab. 5.5: Depozční parametry Mo vrstvy.

p_{Ar}	t_d	T_s	U_d	I_d	h	a_D
[Pa]	[min]	$[\text{C}]$	[V]	[A]	[nm]	$[\frac{\text{nm}}{\text{min}}]$
1.0	12	300	420	1.5	2800	233

5.2 Chemické a fázové složení CN_x vrstev

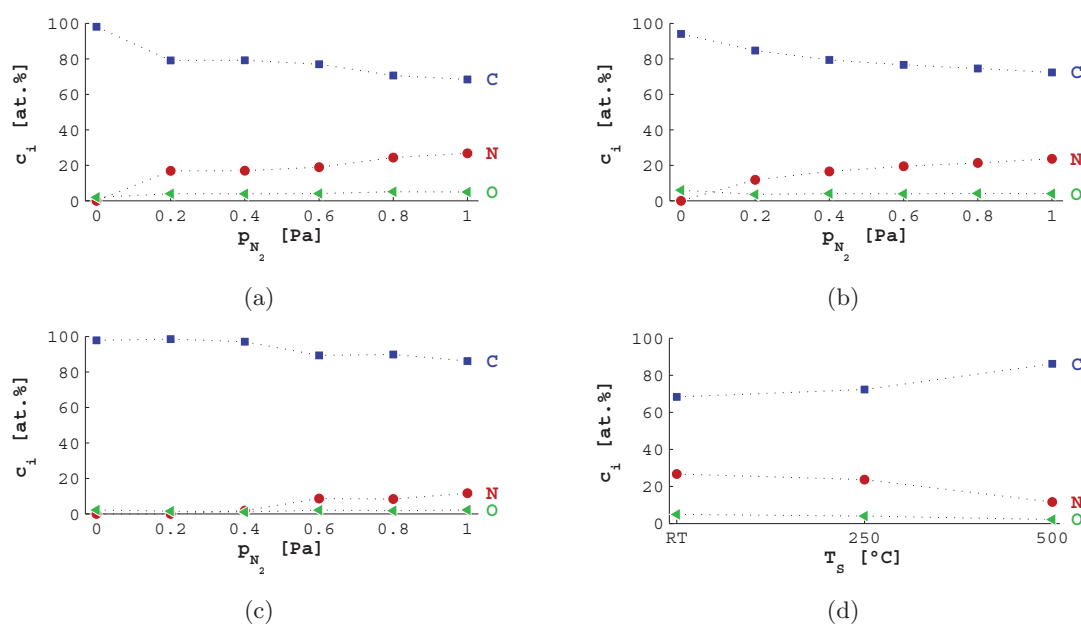
Struktura CN_x vrstev byla zkoumána pomocí RTG difrakce, atomární koncentrace c_i jednotlivých prvků ve vrstvách pomocí RTG fluorescenční spektroskopie. Všechny CN_x vrstvy jsou amorfní, viz obr. 5.1, liší se pouze prvkovým složením, viz tab. 5.6. S rostoucím parciálním tlakem dusíku p_{N_2} stoupá množství dusíku zabudovaného do rostoucí vrstvy, viz obr. 5.2. Při teplotě substrátu $T_s = 500$ °C je přítomnost dusíku ve vrstvě patrná až od parciálního tlaku $p_{N_2} = 0,4$ Pa.



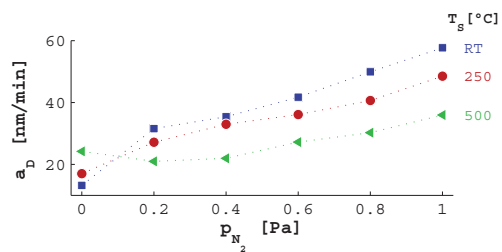
Obr. 5.1: Difraktogramy a-C a CN_x vrstev připravených (a) na nevyhříváný substrát, (b) při teplotě $T_s = 250$ °C a (c) $T_s = 500$ °C. (d) porovnání difraktogramů vrstvy CN_x , vzorek B2, a Mo vrstvy.

Tab. 5.6: Prvkové složení vrstev a-C a CN_x v závislosti na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} a teplotě substrátu T_s .

T_s	RT				250 °C				500 °C			
p_{N_2}	h	c_C	c_N	c_O	h	c_C	c_N	c_O	h	c_C	c_N	c_O
[Pa]	[mm]	[at.%]	[at.%]	[at.%]	[nm]	[at.%]	[at.%]	[at.%]	[nm]	[at.%]	[at.%]	[at.%]
0,0	1786	98,10	0	1,90	2381	94,04	0	5,96	2900	97,82	0	2,18
0,2	4103	79,12	16,87	4,01	4414	84,65	11,78	3,57	2940	98,52	0	1,48
0,4	3542	79,18	16,93	3,89	3966	79,39	16,52	4,09	2630	97,06	1,85	1,09
0,6	4171	76,98	18,94	4,08	3590	76,63	19,44	3,93	2450	89,33	8,60	2,07
0,8	3243	70,57	24,32	5,11	3592	74,53	21,30	4,17	2420	89,85	8,40	1,75
1,0	4036	68,35	26,71	4,94	3735	72,28	23,69	4,03	2700	86,18	11,64	2,18


 Obr. 5.2: Vliv parciálního tlaku p_{N_2} na prvkové složení vrstev CN_x připravených (a) na nevyhříváný substrát, (b) při teplotě $T_s = 250$ °C a (c) $T_s = 500$ °C (c) a (d) vliv teploty substrátu T_s na prvkové složení vrstev CN_x připravených v čistě dusíkové atmosféře ($p_{N_2} = 1$ Pa).

Parciální tlak dusíku ovlivňuje také rozprašovací výtěžek a tím i depoziční rychlost a_D . Na obr. 5.3 je vynesena nárůst depoziční rychlosti s rostoucím p_{N_2} .



Obr. 5.3: Vliv parciálního tlaku dusíku p_{N_2} na depoziční rychlost a_D vrstev CN_x připravovaných při různých teplotách T_s .

5.3 Mechanické vlastnosti CN_x vrstev

5.3.1 Srovnání mechanických vlastností vrstev CN_x a Mo

Jak bylo uvedeno v kap. 2.2.1.2, za správnou hodnotu tvrdosti, a jiných mechanických vlastností, se považuje taková hodnota, která je nezávislá na velikosti zatížení L . Proto byly změřeny závislosti mechanických vlastností na aplikovaném zatížení diamantového indentoru v rozmezí 0,5 – 30 mN za účelem stanovení optimálního zatížení. Pro porovnání mechanických vlastností CN_x vrstev s vysokou elasticitou byla použita vrstva (B2), viz tab. 5.3, připravená při $T_s = 250$ °C a $p_{N_2} = 0,4$ Pa a vrstva Mo připravená při teplotě $T_s = 300$ °C a $p_{Ar} = 1$ Pa, viz tab. 5.5.

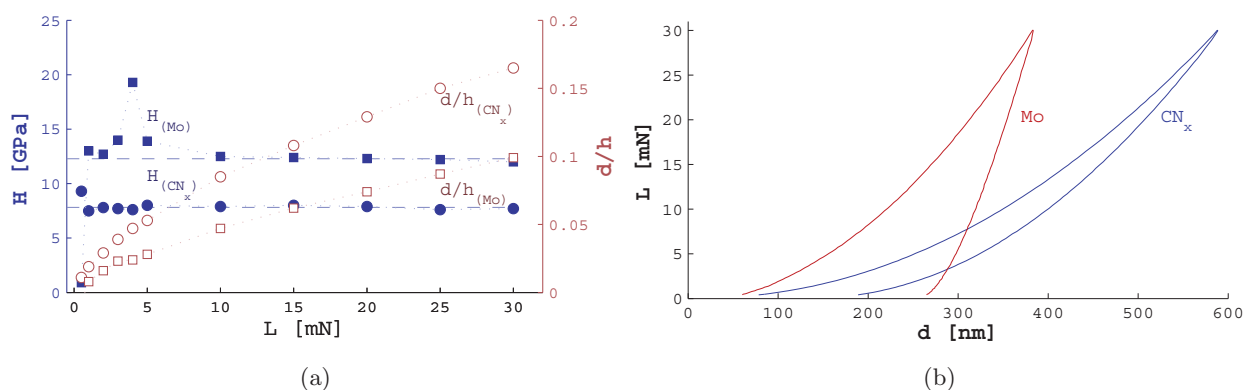
V tab. 5.7 a 5.8 jsou uvedeny výsledky měření mechanických vlastností vrstev. Symbolem $\langle x \rangle$ je označena ustálená hodnota příslušné veličiny stanovená jako aritmetický průměr výsledků měření při zatížení $L \geq 10$ mN.

Tab. 5.7: Závislost mechanických vlastností vrstvy CN_x (B2) na zatížení L diamantového indentoru.

L	H	E^*	$\frac{H}{E^*}$	W_e	d	d_p	$\frac{d}{h}$	$\frac{d}{d_p}$
[mN]	[GPa]	[GPa]		[%]	[nm]	[nm]		
0,5	9,3	43,1	0,215	88,6	83,40	74,7	0,01	0,90
1	7,5	42,1	0,178	88,1	119,60	81,7	0,02	0,68
2	7,8	47,5	0,165	92,0	160,60	82,8	0,03	0,52
3	7,7	46,6	0,164	89,6	198,00	89,5	0,04	0,45
4	7,6	47,4	0,160	89,0	227,40	92,6	0,05	0,41
5	8,0	50,3	0,159	88,1	247,30	94,1	0,05	0,38
10	7,9	50,8	0,155	84,4	348,90	119,0	0,09	0,34
15	8,0	53,4	0,150	82,9	418,80	132,7	0,11	0,32
20	7,9	54,6	0,144	80,9	481,40	154,6	0,13	0,32
25	7,6	54,1	0,140	79,9	543,30	175,9	0,15	0,32
30	7,7	55,8	0,138	79,1	587,80	189,0	0,17	0,32
$\langle x \rangle$	7,8	53,7	0,145	81,4				0,32

Tab. 5.8: Závislost mechanických vlastností vrstvy Mo na zatížení L diamantového indentoru.

L	H	E^*	$\frac{H}{E^*}$	W_e	d	d_p	$\frac{d}{h}$	$\frac{d}{d_p}$
[mN]	[GPa]	[GPa]		[%]	[nm]	[nm]		
0,5	0,90	10,7	0,083	2,8	-108,9	-119,5	-0,01	1,10
1	13,0	159,7	0,081	85,5	77,7	68,7	0,01	0,88
2	12,7	168,5	0,075	63,1	107,9	79,5	0,02	0,74
3	14,0	205,9	0,068	52,3	136,6	104,9	0,02	0,77
4	19,3	217,1	0,089	55,0	140,0	103,9	0,02	0,74
5	13,9	196,9	0,071	51,3	155,4	104,6	0,03	0,67
10	12,5	207,5	0,060	43,1	223,2	153,5	0,05	0,69
15	12,4	210,3	0,059	42,1	274,4	187,0	0,06	0,68
20	12,3	227,7	0,054	39,3	311,6	217,5	0,07	0,70
25	12,2	224,7	0,054	39,0	351,5	244,9	0,09	0,70
30	12,0	223,0	0,054	39,5	387,1	270,0	0,10	0,70
$\langle x \rangle$	12,3	218,6	0,056	40,6				0,69

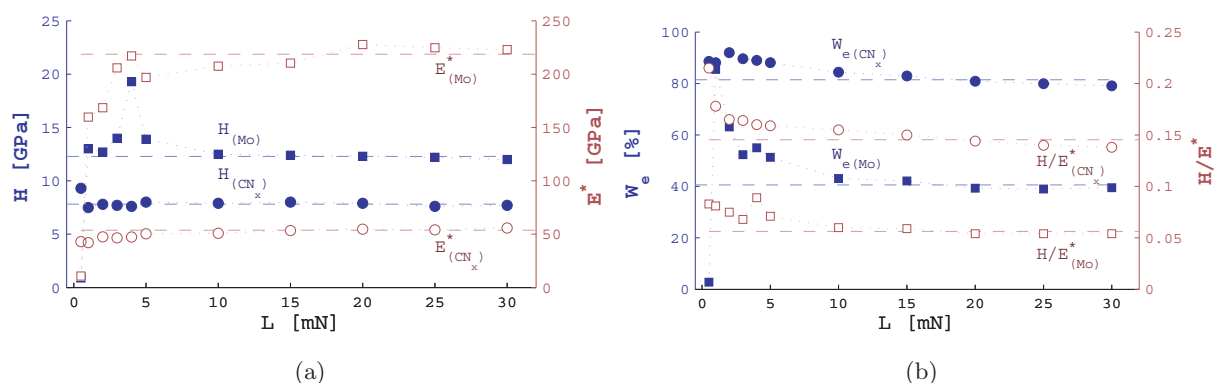


Obr. 5.4: (a) Závislost tvrdosti H (plný symbol) a poměru hloubky vpichu k tloušťce vrstvy d/h (prázdný symbol) na zatížení L diamantového indentoru vrstvy CN_x (vzorok B2) a Mo, (b) porovnání zatěžovacích křivek u vrstvy CN_x a Mo při zatížení $L = 30$ mN

Z obr. 5.4a je patrné, že tvrdost H je pro zvolenou CN_x vrstvu již od zatížení $L = 1$ mN konstantní, oproti tomu u vrstvy Mo je minimální zatížení $L_{\min} = 10$ mN. U vrstvy CN_x je hodnota tvrdosti H konstantní i když není splněna podmínka max. hloubky vpichu $d/h < 0,1$.

Na obr. 5.4b jsou vyneseny zatěžovací křivky měření mikrotvrdosti vrstvy CN_x a Mo kde je patrný rozdíl mezi elastickou vrstvou CN_x s nižší tvrdostí a tvrdou vrstvou Mo s nízkou elastickou vratností.

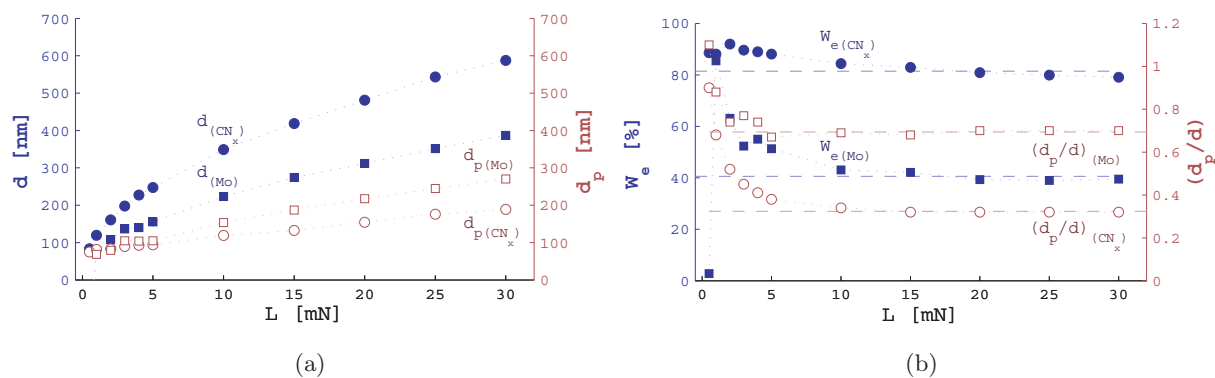
Na obr. 5.5 jsou uvedeny závislosti tvrdosti H , efektivního Youngova modulu E^* , elastické vratnosti W_e a poměru H/E^* na velikosti zatížení L , z nichž je patrná korelace výsledků měření elastické vratnosti W_e a poměru H/E^* . U vrstvy CN_x byly naměřeny hodnoty poměru H/E^* větší než 0,1, což napovídá elastickým vlastnostem materiálu. V grafu na obr. 5.5a tomu odpovídá poloha hodnot tvrdosti nad hodnotami efektivního Youngova modulu. Hodnoty poměru H/E^* pro vrstvu Mo jsou menší než 0,1, což souvisí s její nízkou elastickou vratností, viz obr. 5.5b.



Obr. 5.5: Závislost (a) tvrdosti H (plný symbol), efektivního Youngova modulu E^* (prázdný symbol), (b) elastické vratnosti W_e (plný symbol) a poměru H/E^* (prázdný symbol) na zatížení L diamantového indentoru pro vrstvy CN_x (vzorek B2) a Mo.

Při nízkých hodnotách zatížení L vykazují obě zkoumané vrstvy vyšší hodnoty elastické vratnosti W_e . S rostoucím L hodnoty W_e klesají, u vzorku Mo je pokles strmější.

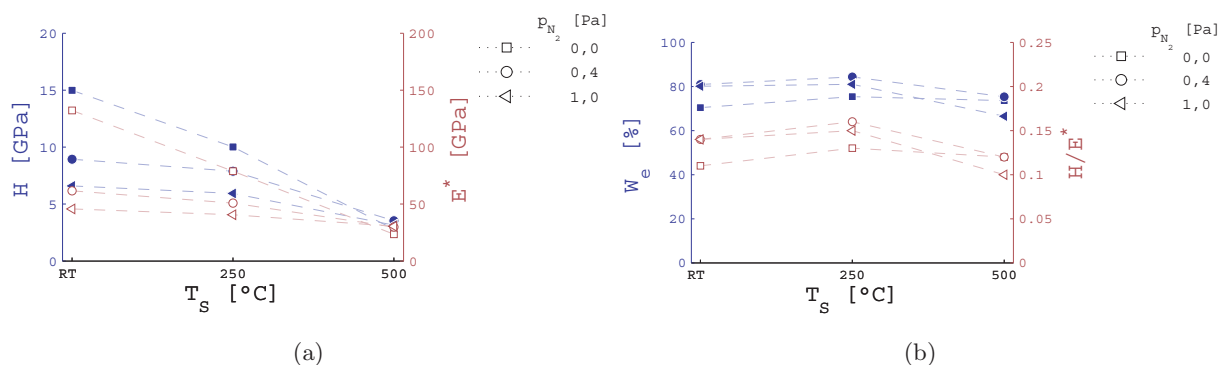
Z důvodů omezení maximální hloubky vpichu a správnosti výsledků měření byla zvolena hodnota zatížení $L = 10$ mN.



Obr. 5.6: Závislost (a) max. hloubky vpichu d (plný symbol), hloubky vpichu po odlehčení d_p (prázdný symbol), (b) elastické vratnosti W_e (plný symbol) a poměru d_p/d (prázdný symbol) na zatížení L diamantového indentoru pro vrstvy CN_x (vzorek B2) a Mo.

5.3.2 Závislost mechanických vlastností vrstev CN_x na teplotě substrátu

Na obr. 5.7a je vynesena závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na teplotě substrátu T_s . U vrstev a–C, připravených v čisté argonové atmosféře je pokles tvrdosti a efektivního Youngova modulu nejvýraznější, u vrstev CN_x pokles není tak výrazný, vrstvy připravené v čisté dusíkové atmosféře ($p_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$) vykazují nejnižší pokles tvrdosti s rostoucí teplotou T_s .

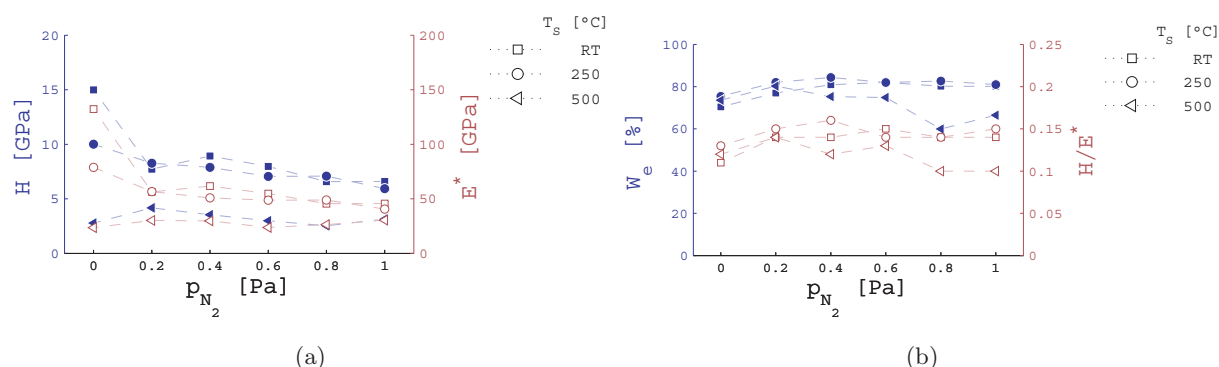


Obr. 5.7: Závislost (a) tvrdosti H (plný symbol), efektivního Youngova modulu E^* (prázdný symbol), (b) elastické vratnosti W_e (plný symbol) a poměru H/E^* (prázdný symbol) vrstev CN_x na teplotě substrátu T_s .

Oproti tomu hodnoty elastické vratnosti W_e , viz obr. 5.7b, u vrstev a–C mírně rostou s teplotou substrátu, u vrstev CN_x lze pozorovat maximum při teplotě $T_s = 250 \text{ °C}$ a při teplotě $T_s = 500 \text{ °C}$ pokles.

5.3.3 Závislost mechanických vlastností vrstev CN_x na parciálním tlaku dusíku

Na obr. 5.8a je znázorněna závislost tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} . U vrstev série A, deponovaných na nevyhříváný substrát, je patrná výrazně nižší tvrdost vrstev CN_x oproti vrstvám a–C, připravených v čisté argonové atmosféře. U vrstev série B, připravených při teplotě substrátu $T_s = 250 \text{ °C}$, je pokles tvrdosti pozvolný. Vrstvy CN_x série C, deponované při teplotě $T_s = 500 \text{ °C}$, vykazují vyšší tvrdost než vrstva a–C připravená při téže teplotě.



Obr. 5.8: Závislosti (a) tvrdosti H (plný symbol), efektivního Youngova modulu pružnosti E^* (prázdný symbol), (b) elastické vratnosti W_e (plný symbol) a poměru H/E^* (prázdný symbol) vrstev CN_x na hodnotě parciálního tlaku dusíku p_{N_2} .

U vrstev série A roste elastická vratnost W_e pozvolně s rostoucím parciálním tlakem dusíku p_{N_2} . Elastická vratnost vrstev série B je maximální při parciálním tlaku dusíku $p_{N_2} = 0,4$ Pa, vrstvy série C vykazují pokles elastické vratnosti pro $p_{N_2} \geq 0,4$ Pa.

5.4 Tribologické vlastnosti vrstev CN_x

Tribologické vlastnosti vrstev a–C, CN_x a Mo byly zkoumány na tribometru popsáném v kap. 4.3.5 s použitím WC kuličky o $\varnothing 6$ mm. Parametry měření jsou uvedeny v tab. 5.9; L_{tr} je zatížení kuličky, l je celková délka tribologické stopy, v je rychlost smýkání kuličky po povrchu zkoušené vrstvy, r_{tr} je poloměr tribologické stopy a ω jsou otáčky zkoumaného vzorku. Vyhodnocovaly se závislost koeficientu tření μ na délce tribologické stopy l , ustálená hodnota koeficientu tření μ a hodnota koeficientu otěru k .

Tab. 5.9: Parametry tribologických testů

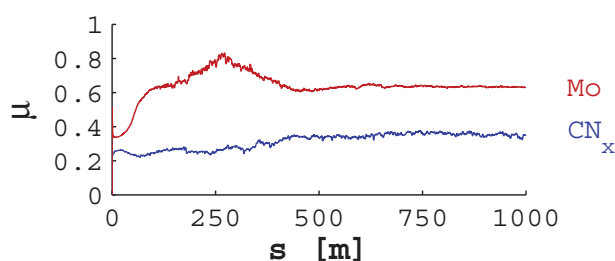
Ball	d	L_{tr}	v	l	r_{tr}	ω
	[mm]	[N]	$[\frac{cm}{s}]$	[m]	[mm]	[rpm]
WC	6	2	5	1000	3	159

5.4.1 Porovnání tribologických vlastností vrstev CN_x a Mo

Pro porovnání tribologických vlastností byly zvoleny vrstvy Mo a CN_x , vzorek B3, viz tab. 5.4.

Tab. 5.10: Tribologické vlastnosti vrstvy CN_x (vzorek B3) a vrstvy Mo.

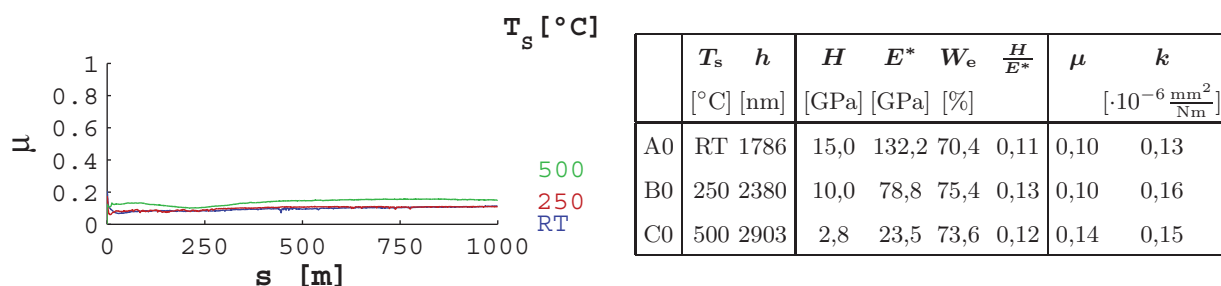
	p_{N_2}	p_{Ar}	T_s	h	H	E^*	W_e	$\frac{H}{E^*}$	μ	k
	[Pa]	[Pa]	[°C]	[nm]	[GPa]	[GPa]	[%]			$[\cdot 10^{-6} \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}]$
CN_x	0,6	0,4	250	3250	7,1	48,7	82,0	0,148	0,31	0,29
Mo	0,0	1,0	300	2800	12,5	207,5	43,1	0,060	0,63	4,81



Obr. 5.9: Hodnoty koeficientu tření μ vrstev CN_x (vzorek B3) a Mo v závislosti na délce tribologické stopy l .

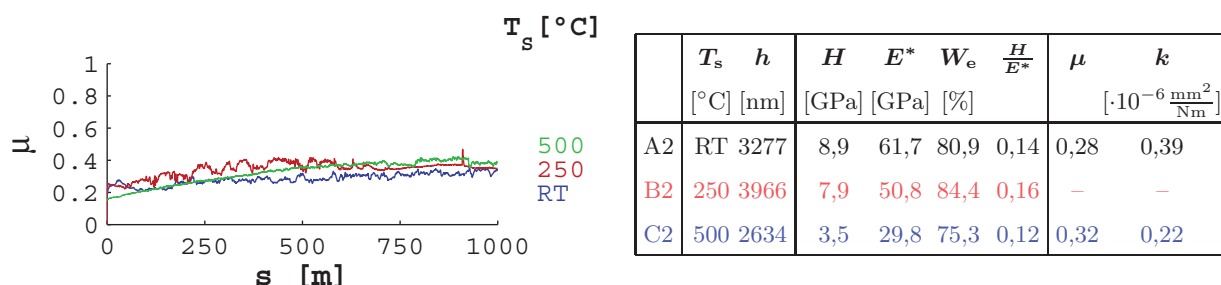
5.4.2 Závislost tribologických vlastností vrstev CN_x na teplotě substrátu

Vrstvy a–C, deponované v čistě argonové atmosféře, vykazují minimální závislost tribologických vlastností na teplotě substrátu T_s , viz obr. 5.10, u vrstvy C0 deponované při teplotě $T_s = 500$ Pa došlo k mírnému zvýšení koeficientu tření μ .



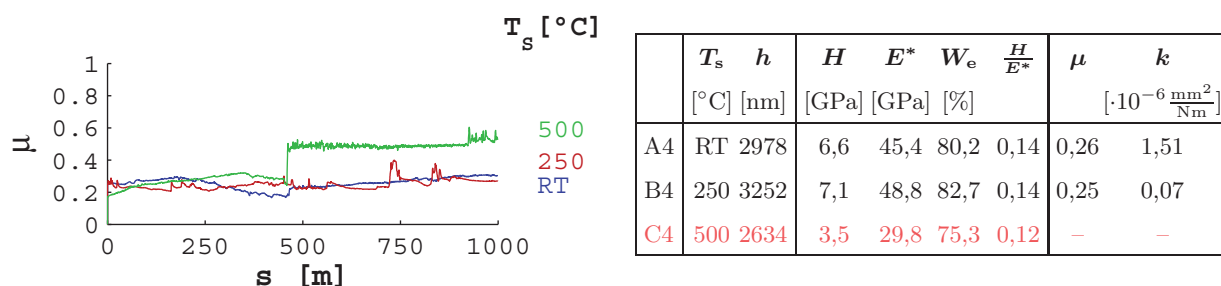
Obr. 5.10: Průběh velikosti koeficientu tření μ v závislosti na délce tribologické stopy l a tribologické vlastnosti vrstev a–C deponovaných při různých teplotách substrátu T_s .

Na obr. 5.11 jsou vyneseny závislosti velikosti koeficientu tření μ na délce tribologické stopy l pro vrstvy CN_x deponované při parciálním tlaku dusíku $p_{\text{N}_2} = 0,4 \text{ Pa}$. U vrstvy B2 deponované při teplotě substrátu $T_s = 250 \text{ °C}$ došlo během testu k úplné destrukci vrstvy, nebylo tedy možné vyhodnotit tribologické vlastnosti této vrstvy. U vrstvy C2, deponované při teplotě substrátu $T_s = 500 \text{ °C}$ došlo k obnažení substrátu pouze v některých místech tribologické stopy, což se projevuje výraznou změnou průběhu závislosti koeficientu tření μ na délce stopy l , výsledný koeficient tření byl stanoven z počátku dráhy, kdy nebyl obnažen substrát.



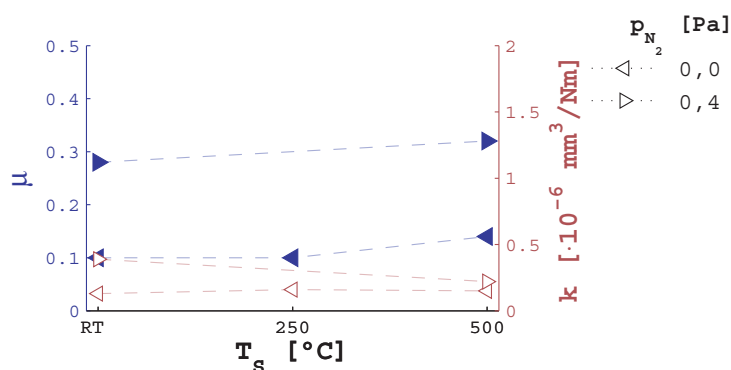
Obr. 5.11: Průběh velikosti koeficientu tření μ v závislosti na délce tribologické stopy l a tribologické vlastnosti vrstev CN_x deponovaných při parciálním tlaku dusíku $p_{\text{N}_2} = 0,4 \text{ Pa}$ a různých teplotách substrátu T_s .

U všech vrstev deponovaných při parciálním tlaku dusíku $p_{\text{N}_2} = 0,8 \text{ Pa}$ došlo k obnažení substrátu, u vrstvy C4 deponované při teplotě substrátu $T_s = 500 \text{ °C}$ došlo k úplné destrukci vrstvy, viz obr. 5.12



Obr. 5.12: Průběh velikosti koeficientu tření μ v závislosti na délce tribologické stopy l a tribologické vlastnosti vrstev CN_x deponovaných při parciálním tlaku dusíku $p_{\text{N}_2} = 0,8$ Pa a různých teplotách substrátu T_s .

Je patrné, že vliv teploty substrátu T_s na tribologické vlastnosti vrstev CN_x je minimální, viz obr. 5.13, s rostoucí teplotou T_s však klesá životnost vrstev.

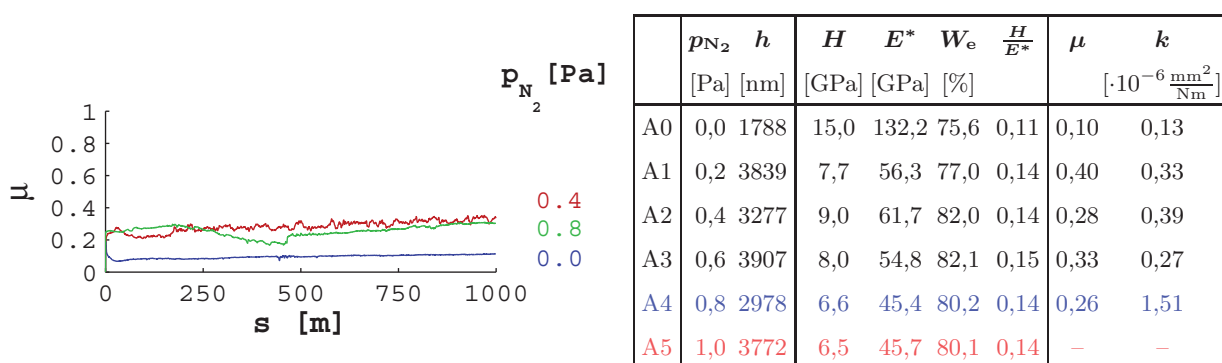


Obr. 5.13: Závislost koeficientu tření μ a koeficientu otěru k na teplotě substrátu T_s vybraných vrstev a-C a CN_x .

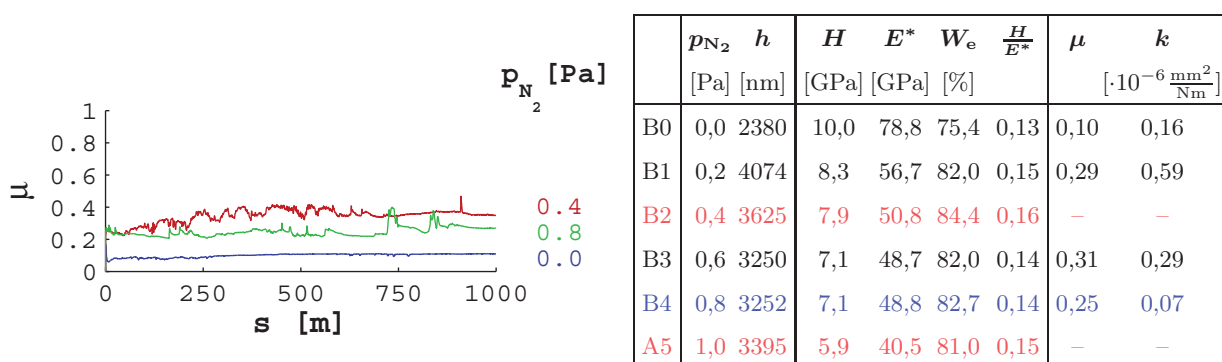
5.4.3 Závislost tribologických vlastností na parciálním tlaku dusíku

V tabulkách přiložených k obr. 5.14 - 5.16 jsou uvedeny mechanické a tribologické vlastnosti diskutovaných a-C a CN_x vrstev. Modře jsou zvýrazněny vrstvy u kterých došlo k částečnému obnažení substrátu, u červeně zvýrazněných vrstev nebylo možné stanovit ustálené tribologické parametry kvůli úplné destrukci vrstvy během testu.

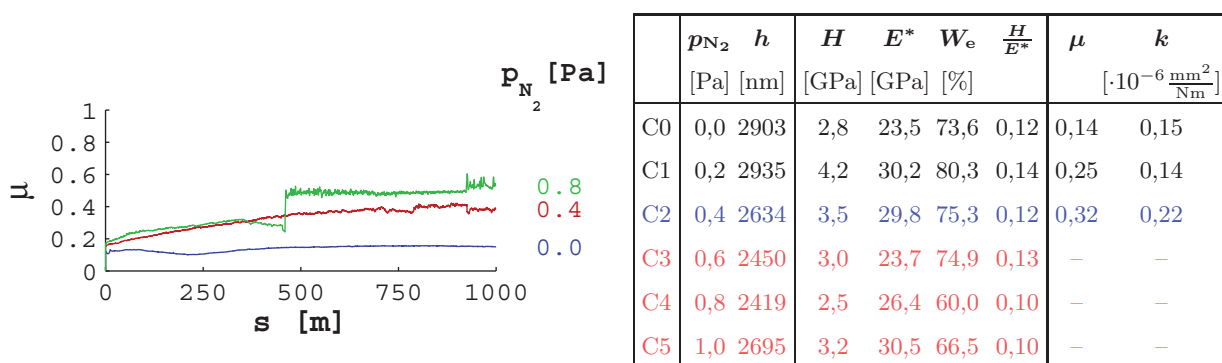
Ze závislostí koeficientu tření μ na délce tribologické stopy l je patrné, že přítomnost dusíku jak v rostoucí vrstvě, tak i v pracovní atmosféře výrazně zhoršuje homogenitu tribologické stopy.



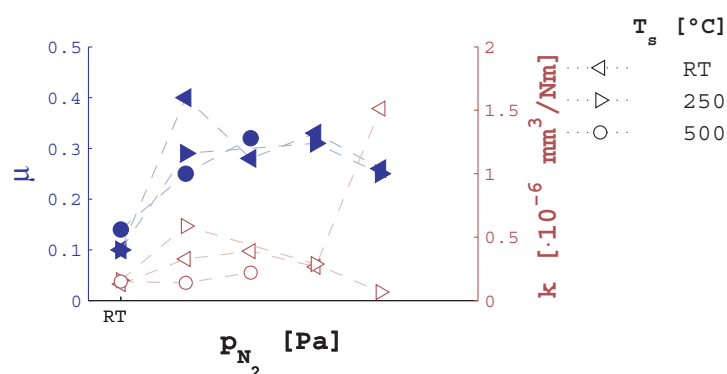
Obr. 5.14: Průběh velikosti koeficientu tření μ v závislosti na délce tribologické stopy l a tribologické vlastnosti vrstev CN_x série A deponovaných při pokojové teplotě.



Obr. 5.15: Průběh velikosti koeficientu tření μ v závislosti na délce tribologické stopy l a tribologické vlastnosti vrstev CN_x série B deponovaných při $T_s = 250$ °C.



Obr. 5.16: Průběh velikosti koeficientu tření μ v závislosti na délce tribologické stopy l a tribologické vlastnosti vrstev CN_x série C deponovaných při $T_s = 500$ °C.



Obr. 5.17: Závislost koeficientu tření μ a koeficientu otěru k na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} vrstev a-C a CN_x .

Na obr. 5.17 je vynesena závislost tribologických vlastností na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} , kde je patrný výrazný nárůst koeficientu tření μ u vrstev CN_x oproti vrstvám a-C.

Koeficient otěru k u vrstev série A deponovaných na nevyhříváný substrát nabývá maxima při parciálním tlaku dusíku $p_{N_2} = 0,4$ Pa. Hodnota koeficient otěru k u diskutovaných vrstev série C deponovaných při teplotě substrátu $T_s = 500$ °C plynule narůstá s rostoucím parciálním tlakem dusíku p_{N_2} . Tribologické vlastnosti vrstev série C deponovaných při parciálním tlaku $p_{N_2} \geq 0,6$ Pa nemohly být vyhodnoceny z důvodu destrukce vrstvy během měření.

Vzhledem k podobnosti mechanických a tribologických vlastností vrstev sérií A a B deponovaných při parciálním tlak dusíku $p_{N_2} \geq 0,4$ Pa lze očekávat, že:

1. tribologické vlastnosti vrstvy B2 budou podobné vlastnostem vrstvy A2,
2. hodnota koeficientu otěru k u vrstvy A4 je dána přítomností úlomků delaminované vrstvy.

Vzhledem k problémům uvedeným v kap. 5.1 lze očekávat, že výsledky tribologických testů jsou negativně ovlivněny zhoršenou adhezí deponovaných CN_x vrstev k substrátu.

6 Závěr

V rámci této diplomové práce byly řešeny tři cíle. První cíl, prostudovat současný stav problematiky vytváření tenkých vrstev metodou reaktivního magnetronového naprašování, je vypracován v kapitole 2 spolu s rozбором problematiky měření mechanických vlastností tvrdých a elastických materiálů a shrnutím problematiky tribologie.

Druhým úkolem bylo seznámení se zařízením pro depozici tenkovrstvých materiálů s pomocí reaktivního DC magnetronového naprašování a se zařízeními používanými k analýze připravených vrstev. Tomuto cíli je věnována část kapitoly 2 a kapitola 4.

Posledním cílem bylo připravit série tribologických vrstev systému a-C a CN_x na Si(100) substrát při zadaných parametrech depozice a následné vyhodnocení vlivu depozičních parametrů na mechanické a tribologické vlastnosti připravených vrstev. Tomuto tématu je věnována kapitola 5.

V rámci této práce byly připraveny 3 série vrstev systému CN_x metodou reaktivního magnetronového naprašování z grafitového terče ve směsi argonu a dusíku. První série byla deponována na nevyhříváný substrát, druhá při teplotě substrátu $T_s = 250$ °C a třetí při $T_s = 500$ °C. Depozice probíhala ve směsi argonu a dusíku, přičemž byl udržován celkový tlak $p_T = 1$ Pa a výbojový proud $I_d = 0,5$ A. V rámci každé série byl měněn parciální tlak dusíku p_{N_2} v rozmezí od 0 Pa do 1 Pa s krokem 0,2 Pa.

Všechny naprášené vrstvy jsou amorfní. S rostoucí teplotou T_s klesá množství dusíku zabudovaného do vrstvy, klesá depoziční rychlost a_D a zlepšuje se adheze vrstvy k substrátu. Při zvyšování p_{N_2} roste obsah dusíku ve vrstvě a roste a_D . Pro zlepšení adheze k substrátu musela být pro neohříváný substrát a substrát na teplotě $T_s = 250$ °C deponována uhlíková mezivrstva o tloušťce cca 200nm.

Naprášené CN_x vrstvy mají relativně nízkou tvrdost, $H < 10$ GPa, jsou ale vysoce elastické s elastickou vratností $W_e > 80$ % a poměrem $H/E^* > 0,1$. Mechanické vlastnosti vrstev CN_x deponovaných na neohříváný substrát a na substrát při teplotě $T_s = 250$ °C jsou srovnatelné, u vrstev deponovaných při teplotě $T_s = 500$ °C došlo vlivem vysoké teploty k uvolnění vnitřního pnutí. Tyto vrstvy mají výrazně nižší tvrdost H a efektivní Youngův modul pružnosti E^* . Hodnoty elastické vratnosti W_e poměru H/E^* a tribologických vlastností jsou však při nižších hodnotách

parciálního tlaku dusíku p_{N_2} srovnatelné s hodnotami u vrstev deponovaných při nižší teplotě.

Vrstvy a-C vykazují nízký koeficient tření $\mu \approx 0,1$ a nízký otěr $k \approx 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Koeficient tření μ a otěr k CN_x vrstev je vyšší než u a-C vrstev a zvyšuje se s rostoucím parciální tlakem dusíku p_{N_2} , což již bylo zjištěno u vrstev Mo-N [41]. Pro vyšší hodnoty parciálního tlaku dusíku p_{N_2} koeficient otěru k klesá k hodnotám srovnatelným s hodnotami k vrstev a-C.

Použitá literatura

- [1] E. Cappelli aj. Effect of deposition temperature on chemical composition and electronic properties of amorphous carbon nitride (a-CN_x) thin films grown by plasma assisted pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 519 (12) (2011). 4059 –4063.
- [2] M. Marton aj. Study of adhesion of carbon nitride thin films on medical alloy substrates. *Vacuum*, 84 (1) (2009). 65 –67.
- [3] J. Musil aj. “Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing”. *Materials Surface Processing by Direct Energy Techniques*. Ed. by Y. Pauleau. Elsevier B.V., 2006. Kap. 3, s. 67 – 110.
- [4] P. Kelly and R. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56 (3) (2000), 159 – 172.
- [5] I. Safi. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 127 (2–3) (2000), 203 –218.
- [6] J. Patera. “Mechanické a tribologické vlastnosti nanokompozitních vrstev”. Dipl práce. Západočeská univerzita v Plzni, 2011.
- [7] V. Stambouli aj. Growth mechanism investigation of SnO₂ thin films deposited by aerosol pyrolysis for biosensor applications: Importance of the thickness. *Thin Solid Films*, 520 (11) (2012), 3878 – 3883.
- [8] H.-L. Chen aj. Thickness dependence of electrical and optical properties of sputtered nickel oxide films. *Thin Solid Films*, 498 (1–2) (2006). 266 –270.
- [9] D. Camino aj. High performance sputtered carbon coatings for wear resistant applications. *Vacuum*, 52 (1-2) (1999), 125 –131.
- [10] C. Donnet. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*, 100-101 (1998), 180 –186.
- [11] N. Huber and J. Heerens. On the effect of a general residual stress state on indentation and hardness testing. *Acta Materialia*, 56 (20) (2008), 6205 –6213.
- [12] J. Musil. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Nanostructured Coatings*. Ed. by A. Cavaleiro aj. Nanostructure Science and Technology. Springer New York, 2006, s. 407–463.
- [13] J. A. Thornton and D. Hoffman. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*, 171 (1) (1989). 5 –31.

- [14] *Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers*. 2004, s. 1.
- [15] J. Skálová aj. *Základní zkoušky kovových materiálů*. 3. vydání. Západočeská univerzita v Plzni, 2000.
- [16] M. Ohring. *The materials science of thin films*. Academic Press, 1992.
- [17] A. C. Fischer-Cripps. Nanoindentation. *Mechanical engineering series*. Ed. by F. F. Ling and W. H. Hart. Springer-Verlag New York, Inc., 2002.
- [18] J. Musil aj. Measurement of hardness of superhard films by microindentation. *Materials Science and Engineering: A*, 340 (1–2) (2003), 281 – 285.
- [19] J. Musil. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 125 (1–3) (2000), 322 –330.
- [20] Y.-T. Cheng and C.-M. Cheng. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 44 (4–5) (2004), 91 –149.
- [21] C. Charitidis and S. Logothetidis. Effects of normal load on nanotribological properties of sputtered carbon nitride films. *Diamond and Related Materials*, 14 (1) (2005), 98 –108.
- [22] A. Leyland and A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 246 (1–2) (2000), 1 – 11.
- [23] P. K. Chu and L. Li. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2-3) (2006), 253 –277.
- [24] R. Crombez aj. Experimental study of mechanical properties and scratch resistance of ultra-thin diamond-like-carbon (DLC) coatings deposited on glass. *Tribology International*, 44 (1) (2011), 55 – 62.
- [25] P. Hollman aj. Tribological evaluation of thermally activated CVD diamond-like carbon (DLC) coatings. *Surface and Coatings Technology*, 96 (2-3) (1997), 230 –235.
- [26] V. Kulikovskiy aj. Study of the structure of hard graphite-like amorphous carbon films by electron diffraction. *Diamond and Related Materials*, 11 (8) (2002), 1467 –1471.
- [27] N. Yoshizawa aj. Structure of amorphous hydrogenated carbon film prepared from rf plasma deposition. *Carbon*, 31 (7) (1993), 1049 –1055.
- [28] Ugur and Sen. Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels. *Materials & Design*, 26 (2) (2005), 167 –174.
- [29] Masatoshi and Nagai. Transition-metal nitrides for hydrotreating catalyst—Synthesis, surface properties, and reactivities. *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007). 178 –190.

- [30] C. Yeh aj. Effects of dilution and preheating on SHS of vanadium nitride. *Ceramics International*, 31 (1) (2005), 95 –104.
- [31] M. Kalin aj. Wear mechanisms in oil-lubricated and dry fretting of silicon nitride against bearing steel contacts. *Wear*, 210 (1-2) (1997), 27 – 38.
- [32] C. G. e Silva aj. Bone growth around silicon nitride implants—An evaluation by scanning electron microscopy. *Materials Characterization*, 59 (9) (2008), 1339 – 1341.
- [33] M. J. Yacamán aj. New carbon-nitrogen materials. A likely alternative to diamond. *Materials Chemistry and Physics*, 47 (2-3) (1997), 109 –117.
- [34] A. Y. Liu and M. L. Cohen. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄. *Phys. Rev. B*, 41 (1990), 10727–10734.
- [35] K. M. Yu aj. Observation of crystalline C₃N₄. *Phys. Rev. B*, 49 (1994), 5034–5037.
- [36] Y. Chen aj. Effect of methane concentration on the growth of crystalline C₃N₄ films. *Journal of Crystal Growth*, 179 (3–4) (1997), 515 –521.
- [37] K. Holmberg and A. Matthews. Coatings tribology. *Tribology series*. Ed. by D. Dowson. Roč. 28. Elsevier Science B.V., 1994, s. 100 – 200.
- [38] *Fischerscope H100*. Helmut Fischer AG.
- [39] M. Härting. A seminumerical method to determine the depth profile of the three dimensional residual stress state with X-ray diffraction. *Acta Materialia*, 46 (4) (1998), 1427 –1436.
- [40] A. L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 56 (1939), 978–982.
- [41] J. Musil aj. Effect of nitrogen on tribological properties of amorphous carbon films alloyed with titanium. *Surface and Coatings Technology*, 205, Supplement 2 (2011). S84 –S88.