

**Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd**

**MECHANICKÉ A TRIBOLOGICKÉ
VLASTNOSTI TENKÝCH UHLÍKOVÝCH
VRSTEV OBSAHUJÍCÍCH VYBRANÉ KOVY**

Ing. Petr Novák

**disertační práce
k získání akademického titulu doktor
v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev**

**Školitel: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.
Katedra fyziky**

Plzeň 2012

**University of West Bohemia
Faculty of Applied Sciences**

**MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL
PROPERTIES OF CARBON THIN FILMS
CONTAINING SELECTED METALS**

Ing. Petr Novák

Dissertation Thesis

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

Supervisor: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Department of Physics

Plzeň 2012

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

Na tomto místě chci poděkovat svému školiteli prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. za vedení práce a sdělení velkého množství rad a zkušeností, které mi pomohly při řešení daných úkolů. Dále děkuji vedoucímu katedry fyziky prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za všestrannou podporu během mého studia.

Velké díky patří i všem mým kolegům, kteří mi pomohli při řešení mnoha vědeckých i technických problémů a přispěli k tomu, že tato práce mohla vzniknout. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině za podporu při mých rozhodnutích.

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

V Plzni dne 27. září 2012

.....
Ing. Petr Novák

Obsah

1 Úvod.....	6
2 Současný stav problematiky	7
2.1 Obecné vlastnosti tenkých vrstev.....	7
2.1.1 Systém tenká vrstva - substrát	7
2.1.2 Růst tenké vrstvy.....	8
2.1.3 Fázové složení a mikrostruktura vrstev.....	10
2.1.4 Zbytkové pnutí ve vrstvě	12
2.1.5 Mechanické vlastnosti vrstev	13
2.2 Tribologie.....	14
2.2.1 Historický vývoj tribologie.....	15
2.2.2 Mechanismy snižování tření samomazných materiálů.....	15
2.3 Vlastnosti uhlíkových vrstev s přidaným kovem	17
2.3.1 Obecné vlastnosti vrstev na bázi uhlíku.....	17
2.3.2 Struktura vrstev Me-C.....	20
2.3.3 Mechanické vlastnosti Me-C vrstev	21
2.3.4 Tribologické chování uhlíkových vrstev.....	22
3 Cíl dizertační práce.....	24
4 Metody zpracování.....	25
4.1 Magnetronové naprašování	25
4.2 Experimentální zařízení a příprava substrátů.....	26
4.2.1 Depoziční systém.....	27
4.2.2 Skládání terč pro řízení koncentrace přidaného kovu.....	27
4.2.3 Příprava substrátů a depoziční parametry.....	28
4.3 Analytické metody.....	30
4.3.1 Analýza fázové struktury vrstev a chemického složení.....	30
4.3.2 Měření mechanických vlastností	32

4.3.3 Měření tloušťky vrstev a vnitřního pnutí	34
4.3.4 Měření tribologických vlastností.....	34
4.3.5 Ramanovská spektroskopie	35
4.3.6 Drsnost a morfologie povrchu.....	36
5 Výsledky a diskuze.....	37
5.1 Tenké uhlíkové vrstvy s přidáním titanem.....	37
5.1.1 Depoziční parametry a chemické složení.....	37
5.1.2 Fázové složení Ti-C vrstev.....	39
5.1.3 Mikropnutí	42
5.1.4 Mechanické vlastnosti.....	43
5.1.5 Koeficient tření a rychlost otěru Ti-C vrstev.....	47
5.1.6 Vztah mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi Ti-C vrstev.....	50
5.2 Vliv parametrů tribologického testu na tření a otěr.....	53
5.2.1 Vliv zatížení na koeficient tření a rychlost otěru.....	53
5.2.2 Vliv materiálu kuličky na koeficient tření.....	59
5.3 Tenké uhlíkové vrstvy s přidáním molybdenem	62
5.3.1 Depoziční parametry a chemické složení.....	62
5.3.2 Chemické složení Mo-C vrstev	63
5.3.3 Struktura vrstev, fázové složení a povrchová morfologie.....	65
5.3.4 Mechanické vlastnosti Mo-C vrstev	68
5.3.5 Koeficient tření a rychlost otěru Mo-C vrstev.....	71
5.3.6 Vztah mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi Mo-C vrstev.....	74
5.4 Charakterizace Me-C vrstev Ramanovskou spektroskopií.....	75
6 Závěr.....	82
Anotace (CZ).....	84
Anotace (EN).....	85
Seznam použité literatury.....	86
Seznam prací disertanta.....	90

1 Úvod

Tribologie je věda zabývající se působením povrchů tuhých těles, které jsou ve vzájemném kontaktu, při jejich relativním vzájemném pohybu, nebo při pokusu o vzájemný pohyb. Název je odvozen z řeckého slova tribos (třít). Zahrnuje tření, otěr a lubrikaci a vysvětluje jejich původ, příčiny a následky. Správné řízení velikosti tření hraje klíčovou roli v mnoha průmyslových odvětvích. Podle odhadů přesahují energetické ztráty v důsledku tření 6% hrubého národního důchodu v ekonomicky rozvinutých zemích [1]. Drobné snížení tření může tedy způsobit obrovský nejen ekonomický, ale i ekologický efekt. Snižování tření vede k pomalejšímu opotřebení v místě kontaktu, a tedy k delší životnosti výrobků. Ale ne vždy je žádoucí tření snižovat. Při brzdění je naopak vyžadováno vysoké tření a v některých případech, jakými jsou např. transport dopravníkovými pásy nebo kontakt boty a podlahy při sportu, je potřeba zajistit optimální hodnotu tření.

Tenké vrstvy, připravované nejrůznějšími technikami, našly v tribologii široké uplatnění, protože povrch těles má na tribologické vlastnosti zásadní vliv. Důležitou skupinou jsou tvrdé vrstvy s nízkou mírou opotřebení. Často jsou využívány pro namáhané části zařízení, jakými jsou plochy ozubených kol nebo hrany řezných a tvářecích nástrojů. Účelem je většinou ochránit objemový materiál pod vrstvou a tím prodloužit životnost zařízení. Do této skupiny můžeme zařadit převážně vrstvy nitridů např. TiAlN nebo tvrdých oxidů, jakým je např. Al₂O₃ [2]. Do druhé, neméně důležité skupiny patří vrstvy, které snižují koeficient tření. Tyto vrstvy jsou zvláště důležité pro aplikace, u kterých nelze použít běžné lubrikační prostředky.

V současné době je velká pozornost soustředěna na vrstvy na bázi uhlíku. Tyto vrstvy kombinují výborné mechanické vlastnosti s nízkým koeficientem tření a dobrou odolností proti otěru. To dělá z uhlíkových vrstev vhodného kandidáta pro širokou škálu aplikací, mezi které můžeme zařadit magnetické pevné disky, písty v motorech, ložiska a další pohyblivé systémy. Uhlík je biokompatibilní materiál a lze ho tedy využít i v medicíně např. pro ortopedické aplikace [3,4]. Uhlíkové vrstvy ovšem nelze využívat za vysokých teplot v přítomnosti kyslíku, protože dochází k rychlé oxidaci vrstvy.

Předkládaná disertační práce se snaží získat nové poznatky o přípravě a mechanických vlastnostech a tribologickém chování tenkých uhlíkových vrstev s přidaným titanem a molybdenem. Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství České republiky jako část projektu MSM 4977751302.

2 Současný stav problematiky

Tato kapitola shrnuje nejdůležitější poznatky publikované ve vědeckých časopisech a knihách, týkajících se tématu této disertační práce. První část kapitoly je věnována obecným vlastnostem vrstev, růstu vrstev, fázové struktury, mechanickým vlastnostem a pnutí ve vrstvách. V další části je stručně popsána tribologie včetně historického vývoje a jsou popsány často využívané mechanismy, které vedou ke snížení tření. Závěrečná část úvodní kapitoly shrnuje nejdůležitější vlastnosti uhlíkových vrstev s přidanými kovy (Me-C).

2.1 Obecné vlastnosti tenkých vrstev

Tenká vrstva je materiál o tloušťce od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů, vytvořený na základním materiálu, tzv. substrátu. Materiál ve formě tenké vrstvy se liší od objemového materiálu vysokým poměrem povrchu k objemu. U velmi tenkých vrstev hraje velkou roli ztráta symetrie vazeb mezi atomy na povrchu, která může vést k odlišným vlastnostem vrstvy oproti objemovému materiálu.

2.1.1 Systém tenká vrstva - substrát

Systém vrstva-substrát lze rozdělit do čtyř oblastí: substrát, rozhraní substrát-vrstva, objemová část vrstvy a povrchová část vrstvy, viz obr. 2.1. Při výběru vhodné vrstvy je třeba všechny tyto oblasti zohlednit.



Obr. 2.1: Ilustrativní schéma systému vrstva-substrát. Povrchová část vrstvy je vyznačena tečkovanou čarou. Barevný přechod označuje rozhraní substrát-vrstva. Rozhraní může být ostré nebo spojité (gradientní).

Vlastnosti vrstvy ovlivňuje i substrát, na který je vrstva deponována. Vrstvy deponované při stejných depozičních podmínkách na dva různé substráty nemusí vykazovat stejné vlastnosti. Vhodně zvolené substráty mohou způsobit epitaxní růst vrstvy, při kterém rostoucí vrstva přebírá krystalovou mřížku nebo orientaci substrátu, na který je deponována. Důležitým faktorem je např. tepelná vodivost a tepelná roztažnost substrátu, které mají přímý vliv na pnutí ve vrstvě, viz kapitola 2.1.4.

Rozhraní mezi substrátem a vytvořenou vrstvou významně ovlivňuje adhezi deponované vrstvy. Dobrá vzájemná rozpustnost materiálu vrstvy v materiálu substrátu a malý rozdíl v mřížkových parametrech a koeficientech teplotní roztažnosti obecně zlepšuje adhezi vrstvy k substrátu. Důležitá je i čistota povrchu substrátu. Proto se před depozicí zařazuje proces, při kterém se povrch substrátu očistí. Povrch lze ovlivnit např. iontovým bombardem, který odstraní tenkou vrstvu oxidů, speciálním pre-treatmentem, při kterém se substrát dopuje atomy deponovaného prvku, nebo zahřátím pro odstranění vodních par.

O mechanických, elektrických nebo tepelných vlastnostech vrstvy rozhoduje objemová část vrstvy. Jsou dány chemickým a fázovým složením, mikrostrukturou vrstvy a stavem vnitřního pnutí. Tato část vrstvy je nejvíce ovlivněna parametry depozičního procesu a dalšími procesy po depozici, např. žiháním.

Pro tribologické vlastnosti je důležitá povrchová část vrstvy. Často je pokryta nečistotami, může obsahovat makročástice, které zvyšují drsnost povrchu. Z okolního prostředí může adsorbovat vodní páru nebo páry dalších sloučenin z atmosféry. Chemické složení bývá často odlišné od objemové části vrstvy v důsledku kontaminace kyslíkem a vytvoření oxidů, zvláště pak při vysokých teplotách a v přítomnosti okolní atmosféry.

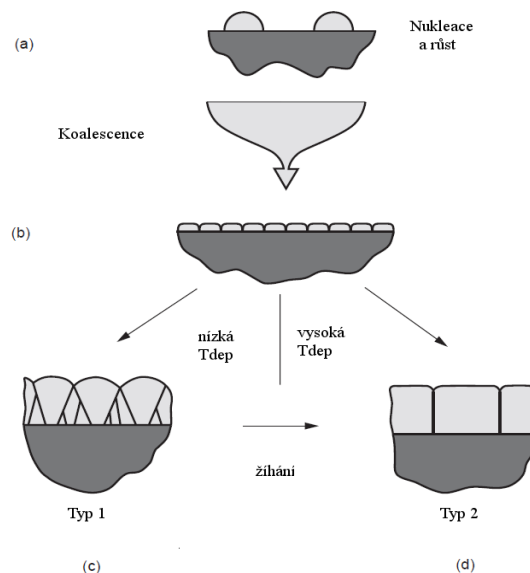
2.1.2 Růst tenké vrstvy

K růstu tenké vrstvy dochází po dopadu částic materiálu na povlakovaný povrch. Pro tvorbu těchto částic se využívají metody, které lze rozdělit do tří oblastí:

- fyzikální metody (PVD), při kterých částice vznikají z pevné fáze - např. rozprašování, napařování
- chemické metody (CVD), při kterých částice vznikají z plynné fáze
- fyzikálně-chemické metody např. PACVD - chemické metody využívající plazmatu

Abychom mohli řídit mikrostrukturu a tím i vlastnosti vrstev, je třeba porozumět chování materiálu při růstu vrstvy. Na obr. 2.2 je zobrazeno jednoduché schéma základních procesů, skrz které se rozvíjí struktura polykrystalické tenké vrstvy během jejího růstu. Fáze a) a b) z obrázku 2.2 lze aplikovat i pro popsání růstu amorfni vrstvy. Nejdříve dochází na povrchu substrátu k nukleaci izolovaných ostrůvků krystalické nebo amorfni fáze, viz obr. 2.2a. Nukleace je často spojena s tzv. aktivními centry, kterými mohou být nehomogenity, defekty či nečistoty na povrchu substrátu. Po nukleaci jsou jednotlivé krystaly nebo ostrůvky amorfniho materiálu rozptýlené na povrchu substrátu. Jejich následný růst se uskutečňuje připojováním dalších atomů, které dopadly přímo na jejich povrch, a migrací atomů adsorbovaných na povrchu substrátu tak dlouho, dokud ostrůvky nepokryjí celý povrch substrátu, viz obr. 2.2b.

Další růst vrstvy může probíhat dvěma rozdílnými způsoby, jak je zobrazeno na obr. 2.2c a 2.2d. Jestliže jsou hranice zrn při kontaktu nepohyblivé, vytváří se sloupcová struktura. V takovém případě je rozměr zrn rovnoběžných s povrchem vrstvy malý ve srovnání s rozměrem kolmo k povrchu. Zvětšování velikosti zrn v rovině povrchu dochází vlivem různých rychlostí růstu zrn. Pokud jsou hranice zrn pohyblivé, struktura vrstvy se rozvíjí srůstáním (koalescencí). To vede ke strukturám, kdy velikosti zrn jsou přibližně stejné a rovnoměrné v celém objemu vrstvy [5]. V případě amorfniho materiálu se ostrůvky spojí v jednolitou amorfni vrstvu.



Obr. 2.2: Schéma jednotlivých fází růstu vrstvy [5]. Nejdříve a) dochází k nukleaci, následně b) se vzniklé ostrůvky zvětšují, dokud nepokryjí celý povrch substrátu. Další růst vrstvy může probíhat dvěma rozdílnými způsoby v závislosti na teplotě substrátu c) a d).

2.1.3 Fázové složení a mikrostruktura vrstev

Fázové složení vytvářené vrstvy je dáno chemickým složením a podmínkami depozičního procesu. Fyzikální metody deposice jsou často nerovnovážné procesy. Fázové složení proto nemusí odpovídat rovnovážným fázovým diagramům. Často vznikají metastabilní fáze nebo vysokoteplotní fáze za nízkých teplot. Příčinou vzniku nerovnovážných fází při použití PVD metod jsou převážně dva procesy [6-8]:

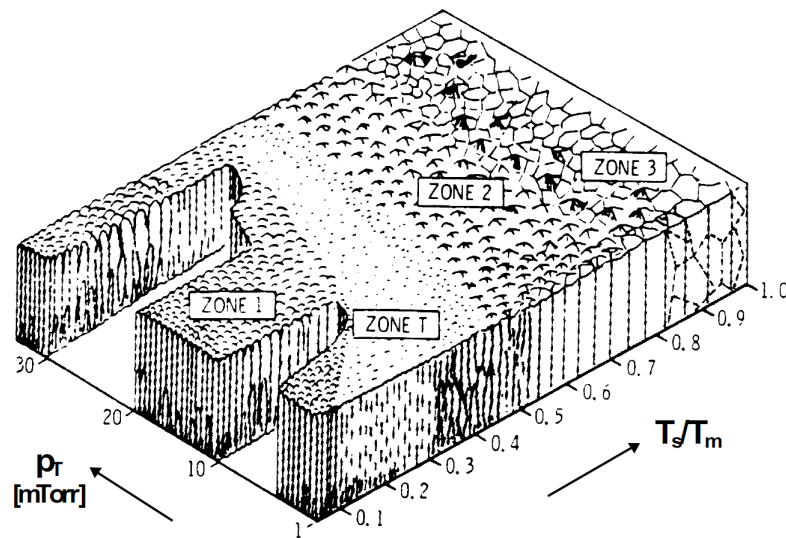
- působení iontového bombardu
- využití mísícího procesu

Vliv iontového bombardu na růst vrstvy lze charakterizovat energií E_p připadající na jeden deponovaný atom. Tato energie závisí na energii dopadajícího iontu E_i , podílu toku iontů v_i a toku neutrálních částic v_m . Vztah pro energii dopadajícího iontu lze jednoduše upravit do následujícího tvaru:

$$E_p = E_i v_i/v_m = e (U_p - U_s) \cdot v_i/v_m \propto e U_s \cdot i_s/a_d \quad (2.1),$$

kde U_p je potenciál plazmatu, U_s je předpětí na substrátu, i_s je proudová hustota iontů na substrát, a_d je depoziční rychlost a e je elementární náboj. Typické hodnoty U_s se pohybují přibližně v rozsahu plovoucího potenciálu plazmatu U_{fl} a přibližně -200V. Energie E_p připadající na jeden deponovaný atom tedy roste se zvyšujícím se předpětím na substrátu U_s a proudovou hustotou iontů na substrát i_s a zároveň s klesající depoziční rychlostí.

Výše zmíněný iontový bombard vede k tzv. ohřátí materiálu na atomární úrovni, při kterém dochází k předání energie do malého objemu materiálu v místě dopadu iontu a následnému rychlému odvodu tepla do blízkého okolí. Ochlazování probíhá velmi rychle, dosahuje hodnot až 10^{14} K/s. Při tak vysokých rychlostech ochlazování mohou atomy, které byly vychýlené energií iontu, zůstat v metastabilních polohách v důsledku rychlé ztráty pohyblivosti. Efekt iontového bombardu je zcela odlišný od konvenčního zahřátí, které naopak umožňuje snazší difuzi a tím i pohyb atomů do rovnovážných poloh [9]. Výsledkem působení iontového bombardu při růstu vrstvy je často amorfní nebo nanokrystalická struktura vrstvy. Výsledkem konvenčního zahřátí při deposici je zlepšená krystalinita vrstvy. Vytvoření nanokompozitní nerovnovážné struktury lze dosáhnout i přidáním jednoho nebo více vhodných prvků do základního materiálu. Množství a kombinace prvků, jejich vzájemná rozpustnost, zda tvoří tuhé roztoky nebo intermediální fáze hraje důležitou roli [8].



Obr. 2.3: Thorntonův strukturální zónový model pro napařované vrstvy [10].

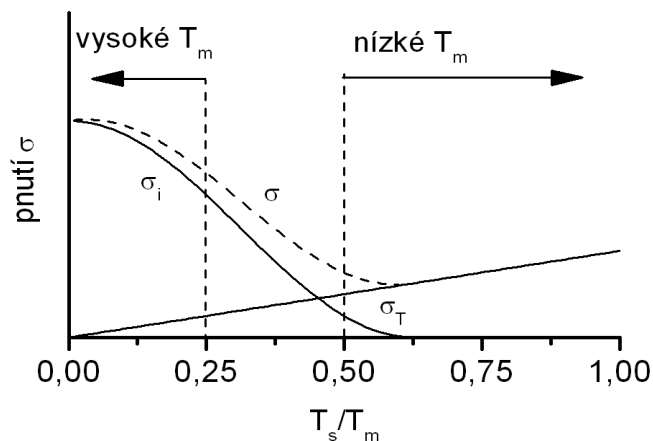
Mikrostruktura je jedním ze základních parametrů určující vlastnosti vrstev. Závisí na způsobu a podmínkách přípravy. Mikrostrukturu jako funkci depozičních parametrů popisují tzv. strukturální zónové modely (SZM). SZM pro vrstvy vytvořené napařováním představil v roce 1969 Movchan a Demchishin. Jediným parametrem byla homologická teplota, tj. poměr mezi depoziční teplotou a teplotou tání T_s/T_m [11]. Pro popsání vlivu depozičních parametrů na strukturu vrstvy při napařování byl vytvořen tzv. Thorntonův SZM [10], který je zobrazen na obr. 2.3. Thornton rozdělil mikrostrukturu v závislosti na poměru T_s/T_m , a tlaku rozprašovacího plynu p_r do čtyř zón, které označil I, T, II a III. Vliv příměsí na SZM byl zahrnut autory P. B. Barna a M. Adamik. Thorntonův model doplnil dále v roce 2010 A. Anders zahrnutím vlivu vysokoenergetických částic [12], které hrají důležitou roli při vysokovýkonovém pulzním magnetronovém napařování.

Rozdílný typ mikrostruktury v Thorntonově SZM souvisí s různými procesy, které jsou zásadní při růstu vrstvy. V zóně I je struktura tvořená z kuželovitých sloupců, které jsou od sebe oddělené porézními otevřenými hranicemi. Je to důsledek stínícího efektu a nízké povrchové pohyblivosti dopadajících atomů. Přejímová oblast T se vyznačuje hustě uloženými zrny. V této oblasti je plně rozvinutá povrchová difúze. Zvýšení teploty substrátu v průběhu depozice umožňuje kromě povrchové difúze i objemovou difúzi, která způsobuje růst

sloupcové struktury s pevnými hranicemi zrn, viz zóna II. Další zvyšování depoziční teploty vede k rozšiřování sloupců v důsledku objemové difúze. Tato oblast je v modelu označena jako zóna III. Snižování tlaku rozprašovacího plynu vede k rozšiřování přechodové zóny T na úkor zóny I. Při nižším tlaku je energie dopadajících částic vyšší, tím je zvýšena jejich pohyblivost na povrchu rostoucí vrstvy.

2.1.4 Zbytkové pnutí ve vrstvě

Vrstvy připravené magnetronovým naprašováním obvykle vykazují tlakové zbytkové pnutí. Ve vrstvě vzniká během depozice a závisí na depozičních parametrech a teplotě substrátu. Určitá úroveň tlakového pnutí může být užitečná. Zvyšuje kohezi vrstvy a odolnost proti vzniku trhlin při tahovém namáhání. Příliš vysoké hodnoty tlakového pnutí však mohou způsobit špatnou adhezi mezi vrstvou a povrchem substrátu. Celkové zbytkové pnutí je výsledkem působení dvou složek. První složkou je tepelné pnutí, které vzniká při rozdílných hodnotách koeficientů tepelné roztažnosti substrátu a vrstvy. Vytváří se po depozici při chladnutí substrátu. Druhou složkou je vnitřní pnutí, které je výsledkem poruch vznikajících ve vrstvě během růstu a je silně závislé na depozičních podmínkách [2,13,14]. Hodnoty celkového pnutí silně závisí na poměru T_s/T_m tzv. homologické teploty, viz obr 2.4.



Obr. 2.4: Schematické znázornění průběhu pnutí ve vrstvě v závislosti na poměru T_s/T_m . [13].

Velikost vnitřního pnutí klesá s rostoucím poměrem T_s/T_m , tepelná složka pnutí naopak roste s poměrem T_s/T_m .

Pro materiály s nízkým bodem tání je za obvyklých depozičních podmínek poměr T_s/T_m vysoký. Při vysokých hodnotách T_s/T_m se uplatňuje objemová difúze a vnitřní pnutí

může relaxovat. Hodnota tepelného pnutí lineárně roste s rostoucí homologickou teplotou a stává se dominantní složkou celkového pnutí. V materiálech s vysokým bodem tání se naopak hromadí vnitřní pnutí, které dominuje nad tepelným pnutím. Celkové pnutí ve vrstvě dosahuje minima při určitém poměru T_s/T_m . Pro hodnotu tepelného pnutí σ_t v jednodimenzionálním přiblížení lze psát:

$$\sigma_t = E_f(\alpha_f - \alpha_s)(T_s - T_a) \quad (2.2),$$

kde E_f je Youngův modul vrstvy, α_f a α_s jsou koeficienty tepelné roztažnosti vrstvy a substrátu T_s a je teplota substrátu během depozice a T_a je teplota v průběhu měření. Jestliže $\alpha_f < \alpha_s$, potom je tepelné pnutí po ochlazení tlakové ($\sigma_{th} < 0$), v opačném případě je tepelné pnutí po ochlazení tahové ($\sigma_{th} > 0$).

2.1.5 Mechanické vlastnosti vrstev

Tvrdot je nejdéle zkoumanou mechanickou vlastností materiálů. Vnímání tvrdosti je stejně staré jako lidská existence sama. Je to přirozený důsledek naší schopnosti vnímat okolní svět skrze fyzický kontakt. Ve skutečnosti si rozvíjíme intuitivní hodnocení „měkkého“ a „tvrdého“ ještě předtím, než začneme chodit nebo mluvit. Nicméně kvantitativní stupnice tvrdosti a metody měření pro charakterizaci materiálů byly rozvinuty zhruba před sto lety. První moderní techniku pro měření tvrdosti kovů zavedl Brinell. Mezi dva plechy vložil tvrdou ocelovou kuličku a stlačil je proti sobě. Velikost promáčknutí reprezentovala tvrdost oceli. Dnes standardní Brinellův test spočívá v zatlačování kuličky kolmo na povrch. Tvrdot je dána poměrem zatížení a plochy povrchu vtisku. Dodnes byly rozvinuty další testy tvrdosti, zahrnující Vickersův, Berkovichův, Knoopův a Rockwellův test. Princip všech spočívá v zatlačování indentoru určitého tvaru do testovaného materiálu [15]. S rozvojem techniky bylo možné sledovat i průběh vnikání hrotu a získat informace o dalších mechanických vlastnostech materiálu.

Tvrdot lze definovat jako odpor, který klade zkoušený materiál při vnikání cizího tělesa určeného geometrického tvaru, tzv. indentoru [16]. Tvrdot materiálu je určena především pevností vazeb. Vysoké hodnoty tvrdosti vykazují materiály se silnými a krátkými vazbami. Dále pak tvrdost ovlivňuje schopnost pohybu dislokací, vznik a rozvoj trhlin nebo skluz po hranicích zrn. Řízením těchto mechanismů lze tvrdost zvyšovat [2]. Podle Hall-Petchova vztahu je tvrdost vyšší u materiálů, jejichž struktura je tvořena menšími zrny. Různá orientace zrn nedovoluje přechod dislokací přes hranici mezi nimi. Při velkém množství

hranic mezi zrnny se dislokace v materiálu nemohou téměř pohybovat a dochází tak ke zpevnění materiálu. Vysokých tvrdostí dosahují materiály se zrnny o velikosti přibližně 10nm. Při dalším zmenšení krystalitů dochází ke změně deformačního mechanismu. Jestliže velikost krystalitů je menší než 5 nm začne být významná deformace způsobená skluzem po hranicích zrn.

Důležitou vlastností materiálu je Youngův modul. Jeho hodnota je převážně výsledkem síly a délky chemických vazeb mezi atomy. Charakterizuje odolnost proti elastické deformaci. Velikost Youngova modulu materiálu lze ovlivnit změnou chemického složení nebo změnou depozičních parametrů a následným dosažením struktury s jinou konfigurací vazeb. Při indentaci se většina materiálů deformuje plasticky i elasticky. Pro charakterizaci elasticko-plastických vlastností se využívají hodnoty elastické W_{el} a plastické práce W_{pl} . A poměr elastické práce k celkové práci W_{tot} vykonané během indentace. Tento poměr se nazývá elastická vratnost a značí se η . Všechny tyto veličiny lze získat analýzou indentačních křivek, viz kapitola 4.3.2.

Ačkoliv tvrdost byla dlouhou dobu považována za nejdůležitější vlastnost pro tribologické vrstvy, ukazuje se, že významný vliv mají též elastické vlastnosti vrstev. Tribologické chování materiálů v mnoha případech koreluje lépe s poměrem H/E^* než se samotnou tvrdostí. Tento poměr zohledňuje právě i elastické vlastnosti. Využívají se i další koeficienty, jakými jsou odolnost proti plastické deformaci, která je úměrná H^3/E^{*2} nebo koeficient odolnosti proti rozvoji trhliny (tzv. lomová houževnatost), který je úměrný $(E/H)^{1/2}$ [17,18]. Lze ukázat, že poměr H/E^* je přibližně úměrný elastické vratnosti a popisuje deformace povrchových nerovností při kontaktu dvou ploch. Při vysokých hodnotách H/E^* probíhá deformace povrchu převážně elasticky, což vede často k nižším hodnotám otěru při tribologickém zatížení, neboť se materiál po odlehčení vrátí z velké části do původního stavu. Naopak při nízkých hodnotách H/E^* je dominantní plastická deformace povrchu [19].

2.2 Tribologie

Tribologie je důležitá interdisciplinární disciplína, která zasahuje téměř do všech oblastí lidské činnosti. Hlavním úkolem tribologů je hledat způsoby, jak snižovat tření. K tomuto účelu se nejčastěji využívají lubrikační prostředky, jakými jsou oleje, vazelíny, atp. Pokud není možné z nejrůznějších důvodů tato mazadla použít, využívají tzv. samomazné

materiály. Následující kapitola obsahuje velmi stručný historický vývoj tribologie a obecné vlastnosti samomazných vrstev.

2.2.1 Historický vývoj tribologie

Studium tření začalo přibližně před pěti sty lety. První známá studie tření patří Leonardu da Vincimu (1452-1519). Zjistil že, tření nezávisí na kontaktní ploše. Později Guillaume Amontons (1663-1705) ukázal, že třecí síla je přímo úměrná zatížení. Leonard Euler (1707-1783) rozlišil mezi statickým třením, které studoval da Vinci, a pohybovým třením, které zkoumal Amontons. Nakonec, Charles Coulomb (1736-1806) objevil, že pohybové tření nezávisí na rychlosti kluzu [20].

Tyto zákony, pojmenované jako Amontony zákony, zůstaly čistě empirické až do poloviny minulého století. V té době se Bowder a Tabor prvně pokusili vysvětlit tření z fyzikálního pohledu. Povrchy v kontaktu jsou drsné a podle odhadu skutečná kontaktní plocha tvoří pouze 10^{-5} geometrické (viditelné) kontaktní plochy. To vysvětluje Amontonův zákon: s rostoucí zatížením skutečná kontaktní plocha roste a třecí síla roste též. Koeficient tření se tedy nemění. Experimenty provedené později ukázaly, že Amontonův zákon platí jen přibližně. Tření závisí na rychlosti kluzu a historii kontaktu. Velikost tření se v průběhu kluzu vyvíjí. Nová éra v tribologii je spojena rozvojem experimentálních metod a výpočetní techniky umožňující simulaci molekulární dynamiky skutečného tribosystému [21].

2.2.2 Mechanismy snižování tření samomazných materiálů

Tribologické chování nelze přisuzovat samotné vrstvě, ale vždy celému tribologickému systému. Zahrnuje oba povrchy, jejich vlastnosti, podmínky testu jako je zatížení, relativní vlhkost, teplota atd. Dále ale budeme předpokládat, že hlavní lubrikační efekt je způsoben přítomností samomazné vrstvy. Tření je charakterizováno dvěma základními veličinami: koeficientem tření, který je definován jako poměr mezi tečnou (třecí) silou a zatížením v místě kontaktu, a rychlostí otěru, vyjadřující množství odstraněného materiálu z povrchů během pohybu jednoho po druhém. Koeficient tření je bezrozměrné číslo, které bude značeno řeckým písmenem μ . Rychlost otěru k vrstvy je vyjádřena v jednotkách mm^3/Nm .

Jestliže při relativním pohybu spolu povrchy reagují převážně působením adhezních sil, můžeme vytvořit jednoduchý model pro odhad koeficientu tření. Při tření je třeba překonat adhezní síly mezi oběma povrchy. Třecí síla je tedy výsledkem součinu sil, které brání ve

smykovém pohybu, a kontaktní plochy, na které tyto síly působí. Z těchto předpokladů můžeme vyjádřit jednoduchý model pro velikost koeficientu tření:

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} = \frac{\tau S}{SH} = \frac{\tau}{H} \quad (2.3),$$

kde μ značí koeficient tření, F_t je třecí síla a F_N je normálová síla, τ je pevnost ve smyku, S je skutečná kontaktní plocha a H je indentační tvrdost vrstvy. Třecí sílu můžeme vyjádřit jako součin pevnosti ve smyku a velikosti kontaktní plochy. Dále, materiál nemůže z definice odolávat většímu tlaku, než je jeho tvrdost. Pokud je tlak působící na povrch materiálu větší než tvrdost materiálu, dochází k deformaci povrchu a zvětšování kontaktní plochy. Místo kontaktu se přizpůsobuje zatížení, dokud se tlak v kontaktu nevyrovná s tvrdostí materiálu. Normálová síla se tedy přibližně rovná součinu tvrdosti a kontaktní plochy. Pokud vztah (2.3) upravíme, můžeme snadno určit vlastnosti materiálu, které jsou potřebné pro dosažení nízkého koeficientu tření. Povrch vrstvy by měl mít nízkou pevnost ve smyku, aby nebylo bráněno vzájemnému pohybu. Zároveň by vrstva měla vykazovat vysoké hodnoty tvrdosti, aby kontaktní plocha s protipovrchem byla malá. Tvrdé materiály ovšem často vykazují vysoké hodnoty pevnosti ve smyku a naopak materiály s nízkou pevností ve smyku vykazují nízké hodnoty tvrdosti. Pro lubrikaci se tedy využívají materiály, u kterých dochází k transformaci povrchové vrstvy a s ní spojené snížení pevnosti ve smyku, nebo které vykazují vysoký stupeň anizotropie. Snížením pevnosti ve smyku na povrchu vrstev lze dosáhnout různými mechanismy v závislosti na použitém materiálu a podmínkách tribologického procesu. Některé z těchto mechanismů jsou stručně popsány v následujících odstavcích.

Často používané materiály pro snížení koeficientu tření patří do skupiny chalcogenidů přechodových prvků, které se vyskytují ve formě MeX_2 , kde $\text{Me} = \text{Mo}$ nebo W a $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Nejpoužívanějším zástupcem je MoS_2 [22]. Nízký koeficient tření je důsledkem vysokého stupně anizotropie krystalové struktury. MoS_2 krystalizuje v hexagonální struktuře, kde silné vazby S-Mo-S tvoří jednotlivé vrstvy a ty jsou drženy slabými vazbami mezi atomy síry. Právě slabé S-S vazby jsou příčinou snadného smyku monovrstev při tření. Tyto vrstvy obecně vykazují špatné mechanické vlastnosti a špatnou odolnost proti vlhkosti. V přítomnosti vlhkosti se naopak uplatňují vrstvy na bázi amorfního uhlíku (a-C). Vlastnostem a-C jsou věnovány další kapitoly této práce.

Za vysokých teplot našly uplatnění vzácné kovy s nízkou teplotou tání a vysokou

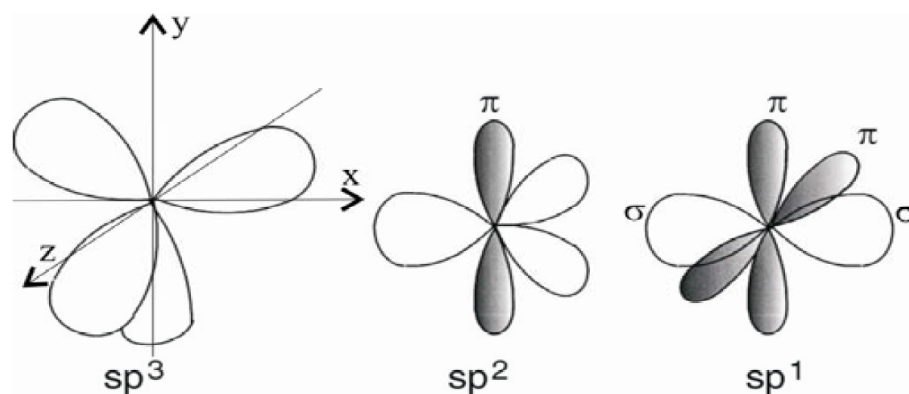
difuzivitou, např. zlato nebo stříbro. Princip lubrikace je následující: Při teplotě nad 400°C stříbro difunduje na povrch, kde vytvoří tenkou měkkou vrstvu. Pokud teplota je příliš vysoká difuze je příliš rychlá a dochází k rychlému úbytku stříbra ve vrstvě. Jedním z možných řešení je využití TiN vrstvy jako difúzní bariéry [23]. Stříbro se dostává na povrch pouze v místě kontaktu, tedy v místě porušení difúzní bariéry. Efektivního snížení tření za vyšších provozních teplot lze dosáhnout i využitím měkkých oxidů. Ty se většinou nedeponují, ale vznikají na povrchu samovolně oxidací původního materiálu, např. nitridů. Jedním z příkladů může být vrstva MoN, jejíž povrch oxiduje na MoO₃ [24]. Lubrikační vlastnosti některých oxidů souvisí s jejich nízkou teplotou tání. Možnosti použití oxidů pro tribologické aplikace jsou shrnuty v práci A. Erdemira [25]. Pokud je potřeba materiál využívat v prostředí, kde se mění provozní podmínky, lze použít i kombinaci výše zmíněných typů lubrikace [26].

2.3 Vlastnosti uhlíkových vrstev s přidaným kovem

Následující kapitoly shrnují nejdůležitější poznatky publikované o vlastnostech uhlíkových vrstev s přidaným kovem (Me-C). První dvě kapitoly se zabývají obecnými vlastnostmi a strukturou uhlíkových materiálů a uhlíku s přidaným kovem. Následujících dvě kapitoly jsou zaměřeny na mechanické vlastnosti a tribologické chování Me-C vrstev.

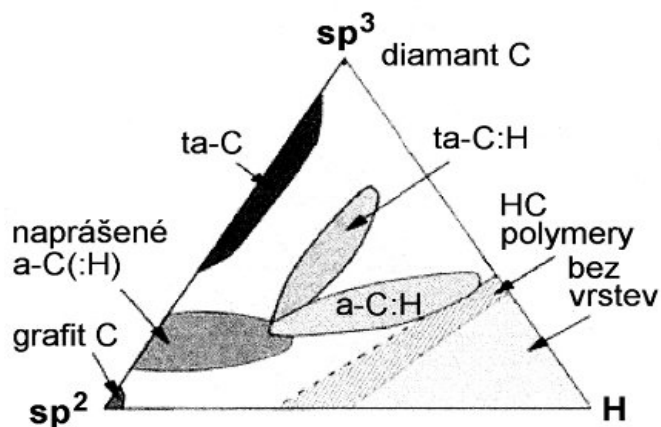
2.3.1 Obecné vlastnosti vrstev na bázi uhlíku

Vrstvy na bázi uhlíku se připravují různými metodami. Příkladem jsou pulzní laserová depozice [27], reaktivní depozice ve směsi argonu a acetylenu [28] nebo nereaktivní naprašování z grafitového terče. Pokud je třeba přidat do vrstvy kov, využívá se další terč, případně se grafitový terč nahradí skládaným terčem Me/C, u kterého je část terče uhlíková a část kovová [29]. Vlastnosti amorfních uhlíkových vrstev jsou z velké části určeny konfigurací vazeb mezi atomy uhlíku, zvláště pak poměru mezi množstvím sp² a sp³ vazeb. V konfiguraci sp² tvoří tři ze čtyř valenčních elektronů σ vazby v jedné rovině a čtvrtý elektron tvoří π vazbu. Tato konfigurace je charakteristická pro grafit. V konfiguraci sp³, která je charakteristická pro diamant, tvoří každý ze čtyř valenčních elektronů σ vazby, které jsou ve tvaru čtyřstěnu. Pro úplnost je třeba dodat, že uhlík je schopen existovat ještě v konfiguraci sp¹, kdy dva ze čtyř valenčních elektronů tvoří σ vazby a zbylé dva tvoří π vazby. Všechny konfigurace jsou zobrazeny na obr. 2.5.



Obr. 2.5: Hybridizační stavy uhlíku sp^3 , sp^2 a p^1 [30]

Na obr. 2.6. je zobrazen ternární fázový diagram, kde v jednotlivých rozích jsou C sp^3 , C sp^2 a vodík (H) [31]. Ve fázovém diagramu můžeme nalézt několik oblastí. Dvě oblasti při levé ose neobsahují žádný nebo téměř žádný vodík. Pokud uhlík obsahuje malý počet sp^2 vazeb označujeme ho jako amorfni uhlík (a-C). Taková konfigurace je charakteristická pro a-C vrstvy připravované magnetronovým naprašováním. Uhlík s vysokým zastoupením sp^3 vazeb označujeme jako tetragonální uhlík (ta-C). Tento materiál lze připravit metodami, mezi které patří pulzní laserová ablace nebo obloukovém naprašování [32]. V oblasti u vrcholu vpravo je obsah vodíku příliš vysoký a výsledná fáze je v plynném stavu. Mezi těmito regiony leží oblast hydrogenovaného amorfniho uhlíku (a-C:H) a hydrogenované tetragonálního uhlíku (ta-C:H). Tyto vrstvy jsou typicky připravovány metodami PECVD [33] nebo reaktivním naprašováním z grafitu za přítomnosti uhlovodíkového prekurzoru. Dopované nebo slitinové amorfni uhlíkové materiály jsou další důležitou kategorií. Nejčastěji jsou pro dopování využívány lehké prvky (B, Si, N, O nebo F) a nebo kovy. Systému kov-uhlík (Me-C) věnují následující dvě kapitoly. Obsáhlý a podrobný souhrn tribologických vlastností vrstev na bázi amorfniho uhlíku je obsahem knihy Tribology of Diamond-Like Carbon Films [34].



Obr. 2.6: Ternární fázový diagram systému uhlíku a vodíku [31]. Diagram zobrazuje 4 důležité zóny. Amorfnní a tetragonální uhlík s nízkým obsahem vodíku nalezneme při levé straně, hydrogenovaný amorfnní a tetragonální uhlík uprostřed.

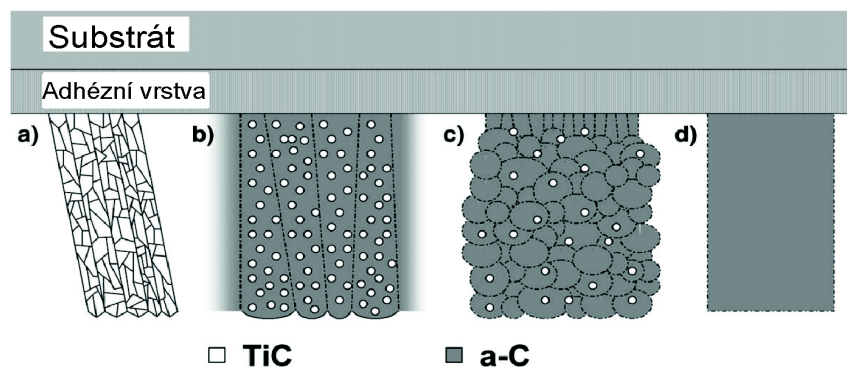
Velkým nedostatkem vrstev na bázi uhlíku je jejich špatná adheze, zvláště pak na ocelových substrátech. Špatná adheze má dvě příčiny. První z nich je proces, při kterém na rozhraní vrstva-substrát dochází k difuzi uhlíkových atomů do intersticiálních poloh substrátu. Následkem toho se v daném místě oslabuje vazba mezi vrstvou a substrátem. Další příčinou jsou vysoké hodnoty vnitřního pnutí vrstev na bázi uhlíku, které se ve vrstvě generuje během depozičního procesu [35]. Vlivem obou faktorů dochází často k úplnému rozrušení vazby mezi substrátem a vrstvou a následnému odloupení vrstvy.

Velikost pnutí lze řídit vhodnými depozičními parametry nebo přidáním kovu do uhlíkových vrstev. Problém s difuzí uhlíku lze odstranit např. tzv. ion mixingem [36], při kterém probíhá depozice uhlíku a zároveň iontový bombard substrátu vysokoenergetickými ionty. Ty způsobí promíchání deponovaného materiálu s materiálem substrátu. Až následně se deponuje samotná vrstva. Substrát, který je na povrchu nasycen uhlíkem, znesnadňuje difuzi uhlíkových atomů. Nedochozí tedy k oslabení vazeb na rozhraní vrstva-substrát. Komerčně se ovšem využívají častěji multivrstvé systémy. Jedním z příkladů je systém firmy Ionbond Cr/WC/a-C:H [37]. Chromová vrstva, deponovaná magnetronovým naprašováním, která je přímo na substrátu dobře absorbuje pnutí. Vrstva WC zajišťuje dobrou adhezi. Až nakonec se deponuje lubrikační vrstva a-C:H, tomto případě metodou PACVD. Jednotlivé depoziční se navíc překrývají, aby vznikaly gradientní přechody namísto ostrého rozhraní.

2.3.2 Struktura vrstev Me-C

Bylo publikováno mnoho prací popisujících systémy Me-C s různými prvky zahrnující Ti[28,38 - 43], W[38,44], Nb[45,46], Si[47,48], Mo[46,49,50], Cu[51], Ag [52] a další. Prvek se často vyskytuje v podobě malých nanokrystalitů karbidu nebo čistého kovu, záleží na prvku a jeho koncentraci. Tyto krystality, jejichž rozměry se pohybují v řádech jednotek až desítek nanometrů, bývají rozptýleny v uhlíkové matrici. Vzniká tak nanokompozitní materiál, jehož konečné vlastnosti určují zvolené komponenty, velikost krystalitů a množství jednotlivých fází. Nanokompozitní materiály lze obecně klasifikovat podle vlastností amorfni fáze [8]. Pokud je amorfni fáze tvrdá, nanokompozity mohou vykazovat hodnoty tvrdosti vyšší než 40 GPa [53]. Systémy Me-C patří do druhé skupiny, kdy amorfni fáze je měkká a zároveň vykazuje lubrikační vlastnosti.

Martínez-Martínez a kol. publikovali strukturní model pro Ti-C systém, který je zobrazen na obrázku 2.7. Titan je nejčastěji využíván jako kov v Me-C systémech. Mezi přechodovými kovy tvoří nejpevnější vazbu s uhlíkem [54]. Titan s uhlíkem tvoří kubickou plošně centrovanou krystalovou strukturu typu NaCl. Vrstvy, které obsahují méně než 5% a-C, jsou polykrystalické, viz obr. 2.7a. Sloupcový růst vrstvy způsobuje prodloužený tvar krystalitu kolmo k povrchu. Zvýšení a-C uhlíku ve vrstvě vede k formování struktury, která je složena s TiC krystalitů obklopených amorfni uhlíkovou fází. Sloupcové uspořádání přechází



Obr. 2.7: Schéma vývoje struktury vrstvy připravených s různým obsahem a-C [55]. Vrstvy a) s obsahem a-C menším než 5 % jsou polykrystalické. S rostoucím množstvím a-C se b) zmenšuje množství a velikost TiC krystalitů, c) vznik globulární dále d) amorfni struktura.

postupně na globulární uspořádání, viz obr. 2.7b až 2.7c. Dalším zvyšování množství a-C (snižování titanu) způsobuje ubývání a zmenšování TiC krystalitů. Zároveň dochází ke změně na amorfni fázovou strukturu, jak zobrazuje obr. 2.7d [55]. Podobný vývoj struktury platí i pro ostatní přidané kovy. Pokud je přidaný kov např. měď nebo stříbro, výsledná struktura je tvořena kovovými zrny v uhlíkové matici.

2.3.3 Mechanické vlastnosti Me-C vrstev

Mechanické vlastnosti Me-C vrstev souvisí s chemickým složením a fázovou strukturou vrstev. Lze očekávat, že tvrdost a modifikovaný Youngův modul amorfni Me-C vrstev s nízkým obsahem kovu bude jiný než u vrstev, v jejichž struktuře dominuje krystalická karbidická fáze. Mechanické vlastnosti vrstev s nízkým obsahem kovu, které vykazují čistě amorfni strukturu, silně závisí na uspořádání uhlíkových vazeb. V případě vrstev a-C a ta-C se hodnoty tvrdosti a Youngova modulu zvyšují s rostoucím zastoupením sp^3 vazeb a tvrdost vrstev může dosáhnout hodnot až několika desítek GPa. Jestliže se jedná o hydrogenované vrstvy a-C:H a ta-C:H, hodnoty mechanických veličin bývají nižší. Vodík sice stabilizuje sp^3 vazby, ale vazba ukončená vodíkem se chová jako volná vazba. Taková vazba nezvyšuje provázanost amorfni sítě a k pevnosti materiálu nijak nepřispívá. Hydrogenované vrstvy amorfniho uhlíku vykazují často tvrdosti menší než 10GPa. Mechanické vlastnosti amorfniho uhlíkových vrstev lze řídit převážně energií, která je depozičním procesem dodávaná do vrstvy a ovlivňuje konfiguraci vazeb.

Přidáním malého množství kovu do uhlíku dochází k narušení uhlíkové matrice a může dojít ke zhoršení mechanických vlastností. Další vývoj mechanických vlastností závisí na tom, zda vybraný kov tvoří karbidickou fází. V případě přidávání mědi, která karbidy netvoří, dochází při koncentraci nad 20 at.% ke snížení tvrdosti i modifikovaného Youngova modulu [51]. Naopak, pokud přidaný prvek tvoří s uhlíkem karbidy, dochází se zvyšováním koncentrace přidaného kovu k výraznému zlepšení mechanických vlastností. Tvrdost může dosáhnout hodnoty tvrdosti přes 30 GPa. Příkladem takového chování jsou systémy Ti-C [55,56] Ta-C, Zr-C nebo W-C [57]. Těchto maximálních hodnot tvrdosti je dosahováno, pokud se velikost krystalitů blíží 10nm. Jestliže je koncentrace kovu vyšší než odpovídá stechiometrické koncentraci v karbidu, ve vrstvě začne převládat kovový charakter a hodnoty mechanických vlastností prudce klesají.

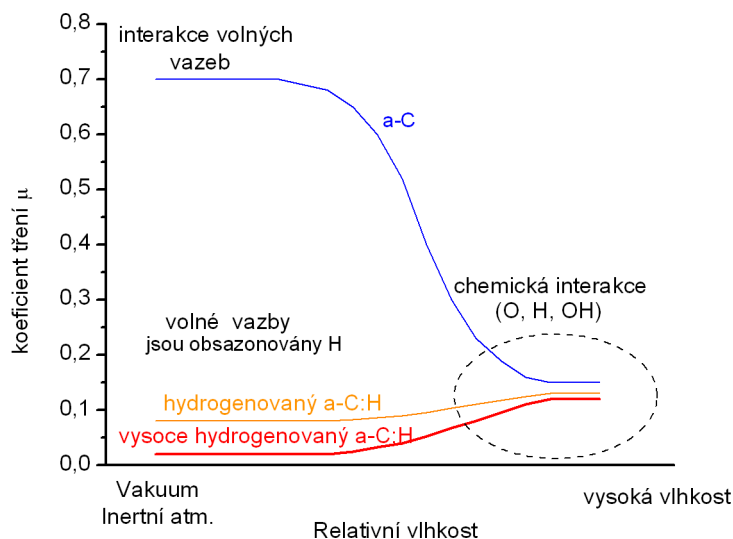
2.3.4 Tribologické chování uhlíkových vrstev

Pro tribologické chování Me-C vrstev je zásadní přítomnost amorfnní uhlíkové fáze, která efektivně snižuje tření mezi kontaktními plochami. Schopnosti uhlíkové lubrikační vrstvy silně závisí na podmínkách tribologického testu [58,59]. Velký vliv na tření má okolní atmosféra, zvláště pak relativní vlhkost prostředí. I tribologické chování hydrogenovaných a-C:H a nehydrogenovaných a-C vrstev se v závislosti na vnějších podmínkách tribologického testu liší. Hydrogenovaný a-C:H vykazuje velmi nízký koeficient tření (až 0,02) v suchém prostředí. V přítomnosti vlhkosti vykazuje vyšší koeficient tření mezi 0,1-0,2. Podobné hodnoty tření ve vlhkém prostředí vykazují i a-C vrstvy. Avšak v suchém prostředí koeficient tření a-C vrstev roste až na hodnoty 0,4-0,7[60]. Chování amorfnních uhlíkových vrstev v závislosti na relativní vlhkosti je schematicky znázorněno na obr. 2.8. Tyto rozdíly v tribologickém chování lze vysvětlit pomocí neutralizace volných uhlíkových vazeb.

Vzhledem ke schopnosti uhlíku tvořit silné kovalentní vazby je adheze nejdůležitějším mechanismem způsobující tření. Během tření dochází ke vzniku volných vazeb na povrchu uhlíkové vrstvy. Ty se mohou vázat na protipovrch a zvyšovat tak odpor proti smyku. Nejsilnější vazby, které můžeme očekávat, jsou kovalentní vazby mezi kluznými povrchy skrz σ orbitaly. Tyto vazby jsou ovšem vysoce orientované, a proto je obtížná jejich neutralizace během kontaktu dvou pevných látek. Navíc snadno reagují s okolním prostředím (O, H a OH) nebo vytváří dvojně vazby.

I přítomnost π -orbitalů z sp^2 uhlíkových dvojných vazeb na povrchu, může vést k silné interakci, pokud jsou π -orbitaly obou povrchů dostatečně blízko. Ovšem molekuly, které ulpí na povrchu vrstvy, dokáží tyto síly působící na krátkou vzdálenost efektivně odstínit. Toto stínění je zodpovědné za vysoké hodnoty tření grafitu ve vakuu oproti nízkému koeficientu tření ve vlhkém prostředí. Robert H. Savage již před více než 60 lety ukázal, že kromě vlhkosti zlepšuje lubrikační schopnosti grafitu i kyslík a přítomnost snadno kondenzujících par např. aceton, benzen nebo ethanol. Obecně roste lubrikační schopnost par, jak roste jejich teplota varu, ale záleží i na chemickém složení. Naopak přítomnost dusíku nebo oxidu uhelnatého nevykazuje žádné zlepšení [61]. Silné interakce mezi π -vazbami a tvorba σ -vazeb mezi povrchy jsou pravděpodobnější při vysokém vakuu nebo v čistém inertním plynu. Způsobují tak vysoké hodnoty tření uhlíkových vrstev s nízkým obsahem vodíku v tomto prostředí[62]. Extrémně nízký koeficient tření u vrstev s vysokým obsahem vodíku a-C:H v suchém prostředí je způsoben mechanismem, při kterém se vodík během tření

váže na nově vzniklé volné vazby a znemožňuje tak adhezi k protipovrchu. Tento mechanismus ovšem selhává v přítomnosti vlhkosti [34].



Obr. 2.8: Ilustrativní obrázek vývoje tření uhlíkových vrstev v závislosti na relativní vlhkosti prostředí. Modrá křivka zobrazuje vývoj tření nehydrogenovaného a-C, oranžová a červená křivka zobrazuje vývoj tření a-C:H s různým obsahem vodíku ve vrstvě [34].

V průběhu tribologického procesu dochází u a-C ke grafítizaci povrchu [58,59]. Tyto grafitické částice mohou přispívat k vysoké hodnotě tření v suchém prostředí, protože grafit potřebuje adsorbovanou vlhkost, aby docházelo k snadnému smyku mezi atomovými vrstvami. Příznivý vliv a mechanické vlastnosti na otěr může mít přidání kovu do uhlíkové vrstvy. Např. Wei a kol. ukázali, že přidáním 1,2 at. % mědi nebo 2,75 at.% Ti do uhlíkové vrstvy vede k výraznému zlepšení otěru [63]. Tyto vlivy jsou různé pro různé přidané kovy a je třeba je zkoumat konkrétně pro jednotlivé systémy.

3 Cíl dizertační práce

Předmětem disertační práce je vývoj nanokompozitních vrstev Me-C s nízkým koeficientem tření a vysokou odolností proti otěru.

Cílem disertační práce je vyšetřit vztah mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi systému Me-C, kde Me = Ti, Mo.

Pro vytvoření tohoto typu nanokompozitních vrstev bude zvolena metoda nereaktivního magnetronového naprašování ze skládaného Ti/C resp. Mo/C terče v argonu.

Hlavní úkoly disertační práce:

1. vyšetřit vliv chemického složení a depozičních parametrů na vlastnosti vytvářeného Ti-C a Mo-C povlaku, tj. charakterizovat strukturu, mechanické vlastnosti, chemické složení a tribologické vlastnosti vrstev
2. najít vzájemnou souvislost mezi strukturou, mechanickými a tribologickými vlastnostmi vrstev Me-C
3. najít podmínky pro tvorbu vrstev Me-C s nízkým koeficientem tření a malou rychlostí otěru

Dílčí úkoly disertační práce:

- a) prozkoumat vliv parametrů tribologického testu na koeficient tření
- b) charakterizovat vrstvy Ramanovskou spektroskopií

4 Metody zpracování

V této kapitole je popsán princip magnetronového naprašování použitého pro přípravu vrstev, uspořádání depozičních systémů, použité depoziční podmínky a analytické metody pro charakterizaci vlastností vrstev.

4.1 Magnetronové naprašování

Metoda magnetronového naprašování patří mezi fyzikální metody depozice vrstev, neboť kondenzující částice vznikají z pevné fáze. Naprašování probíhá při tlacích v rozmezí 0.1-10 Pa v přítomnosti doutnavého výboje. Komora je nejdříve vyčerpána a poté je do ní napuštěn pracovní plyn. Přivedením napětí v řádu stovek voltů mezi katodu a anodu dochází k průrazu plynu a zapálení doutnavého výboje. Vzniklé nízkoteplotní plazma je složeno z iontů, neutrálních částic a elektronů a je charakterizováno nízkým stupněm ionizace ($\sim 1\%$) a stavem mimo lokální termodynamickou rovnováhu.

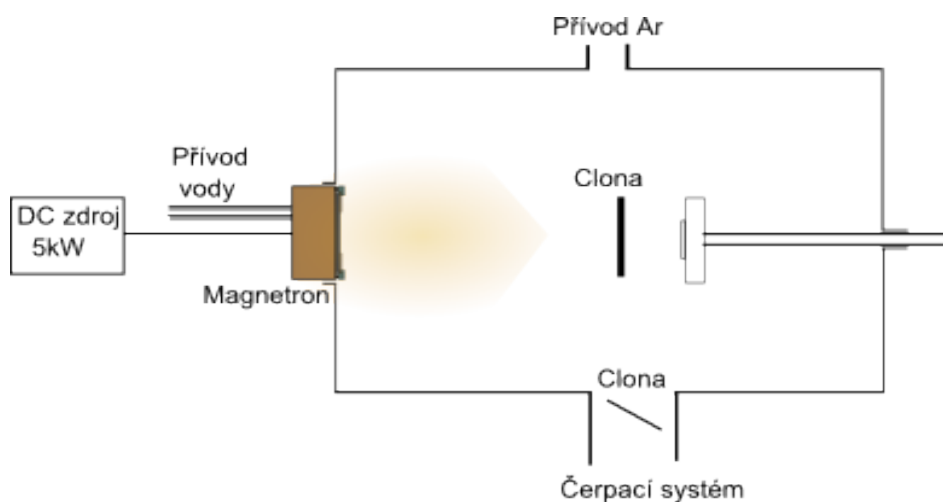
Záporné napětí přivedené na katodu extrahuje kladné ionty pracovního plynu z plazmatu. Tyto ionty jsou urychleny elektrickým polem katodového temného prostoru na energie v řádu stovek eV. Urychlený iont může při dopadu na terč uvolnit atomy z povrchu terče, jedná se o tzv. rozprašování terče. Uvolněné atomy následně kondenzují na stěnách komory a na substrátu. Z rozprášeného materiálu terče tak vzniká vrstva. Při procesu dále dochází k uvolnění elektronů při tzv. sekundární emisi. Tyto vzniklé elektrony jsou urychlené elektrickým polem do plazmatu. Mají zásadní význam pro další tvorbu iontů a tedy udržení výboje.

Důležitou roli v celém procesu hraje magnetické pole. To umožňuje zapálit výboj za nižších tlaků a než v případě systému bez magnetického pole, tzv. diodového systému. Pod terčem jsou umístěny magnety, které nad ním vytvářejí magnetické pole ve tvaru půltoroidu. Elektrony zachycené magnetickým polem se pohybují v blízkosti terče ve zkříženém elektrickém a magnetickém poli. Tím se prodlužuje jejich dráha a zvyšuje se pravděpodobnost srážky s atomy pracovního plynu a terčového materiálu. Ionizace je tedy častější a hustota plazmatu vyšší, což umožňuje udržet výboj při nižším tlaku a nižším výbojovém napětí. Plazma je nejhustší v místě, kde jsou magnetické siločáry rovnoběžné s povrchem terče. V těchto místech je největší koncentrace iontů - pod tímto místem na terči dochází k nejintenzivnějšímu rozprašování materiálu. Tato oblast terče se označuje jako tzv. erozivní zóna.

Podle druhu pracovního plynu můžeme rozprašovací proces rozdělit na reaktivní a nereaktivní. Při nereaktivním procesu se používá jako pracovní plyn nejčastěji argon, který je inertní, dobře rozprašuje materiál a je relativně snadno dostupný. V takovém případě je chemické složení vrstvy shodné s chemickým složením terče. Při reaktivním naprašování se do komory napouští ještě reaktivní plyn. Nejčastěji používané plyny jsou kyslík pro depozici oxidů, dusík pro depozici nitridů a acetylen pro depozici karbidů. Rozprašené částice z terče reagují s reaktivním plynem. Výsledná vrstva má tedy jiné chemické složení, než rozprašovaný terč. Podrobný vývoj a vlastnosti depozičních procesů jsou dobře zdokumentovány v literatuře [64].

4.2 Experimentální zařízení a příprava substrátů

V následující kapitole je popsáno zařízení pro přípravu vrstev nereaktivní magnetronovou depozicí. Dále je podrobně popsán skládaný terč, jehož geometrie byla důležitá pro řízení chemického složení vrstev, a popis přípravy substrátů před depozicí.



Obr. 4.1: Schéma depoziční komory. Na levé straně je zobrazen magnetron, který je chlazený vodou. K němu je připojen DC zdroj 5kW. Clona před substrátem zakrývá vzorek v době, kdy se nastavují parametry výboje nebo se očišťuje terč. Depozice probíhá v době odkrytí clony a končí zakrytím clony. Clona stínící čerpací systém, slouží ke snížení čerpací rychlosti, aby bylo možno udržet v komoře stálý tlak pracovního plynu. Vrstvy Ti-C a Mo-C byly připravovány na dvou systémech, které ovšem byly svým principem, velikostí terče, uspořádáním magnetronu, čerpacím a vakuovým systémem a vlastnostmi zdroje stejné. Lišily se jen tvarem a rozměry komory.

4.2.1 Depoziční systém

Pro přípravu vrstev byl použit nevyvážený magnetron s permanentními magnety. Magnetron byl chlazen vodou. K magnetronu byl připojen zdroj stejnosměrného proudu s maximálním dodávaným výkonem 5kW. Substrát byl uchycen na stolku proti terči. Stolek je možné vyhřát na teploty do 500°C, též na něj lze přivést předpětí. Mezi magnetronem a substrátem byla umístěna clona, která v případě potřeby zabraňuje dopadu rozprášených atomů na substrát. Toho se využívá např. při čištění terče, nastavování správných depozičních podmínek nebo v průběhu ustalování výboje. Do komory je přivedeno potrubí, kterým se napouští pracovní plyn. Dále je připojen čerpací systém a senzory pro měření tlaku plynu v komoře. Na vývodu do čerpacího systému je umístěna clonka, která v době depozice snižuje čerpací rychlost, aby bylo možné udržet stabilní a dostatečně vysoký pracovní tlak v komoře. Depoziční komora je schematicky zobrazena na obrázku 4.1.

Čerpací a vakuový systém je určen pro vyčerpání depoziční komory na tlak 10^{-3} Pa, aby nedocházelo ke kontaminaci vytvářených vrstev při jejich depozici. Pro čerpání systému byly použity dvě vývěvy - rotační vývěva, kterou je systém předčerpán z atmosférického tlaku na tlak menší než 5 Pa, a difúzní vývěva, která zajišťuje dosažení mezního tlaku 10^{-3} Pa. Pro měření tlaku v depoziční komoře byly použity 3 typy měrek, jejichž rozsahy měření jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Seznam tlakových měrek s uvedenými rozsahy tlaků, při kterých měrky měří.

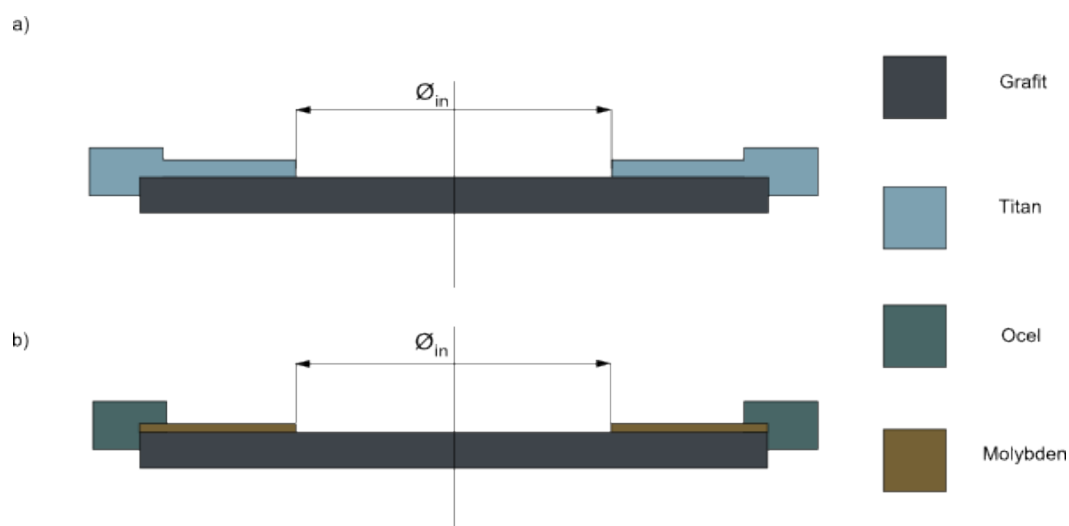
Typ měrky	Rozsah tlaků [Pa]
Piraniho měrka	$10^5 - 10^{-1}$
Penningova měrka	$5 \times 10^{-1} - 5 \times 10^{-6}$
Membránová měrka	$100 - 10^{-2}$

Piraniho měrka a Penningova měrka byly použity k měření vakua při čerpání komory. U těchto měrek se tlak určuje nepřímo, tj na základě závislosti určité veličiny na tlaku plynu. Membránová měrka typu MKS Baratron byla využita k měření parciálního tlaku pracovních plynů. U této měrky je tlak určen přímo na základě průhybu membrány.

4.2.2 Skládání terčů pro řízení koncentrace přidaného kovu

Vrstvy byly deponovány ze skládaných terčů. Základem byl grafitový terč o průměru

100mm a tloušťce 6 mm. Pro depozici Ti-C vrstev byla vnější část terče zakryta titanovým kroužkem, který slouží zároveň k uchycení terče k magnetronu (obr.4.2a). Pro depozici Mo-C vrstev byl terč částečně zakrytý Mo plechem o tloušťce 1,5mm. Grafitový terč s molybdenovým plechem byl k magnetronu přichycen kroužkem z nerezové oceli, jehož vnitřní průměr byl 98 mm (obr. 4.2b). Vrstvy deponované z terčů s různým vnitřním průměrem \varnothing_{in} , obsahují jiné množství přidaného kovu. Zvětšováním vnitřního průměru masky se snižuje obsah kovu v Me-C vrstvě. Kroužek, který držel terč, byl upevněn ke katodě osmi šrouby. Mezi uhlíkový terč a magnetron byl vložen měděný plech o průměru 100mm a tloušťce 2mm, který byl přímo chlazen tekoucí vodou.

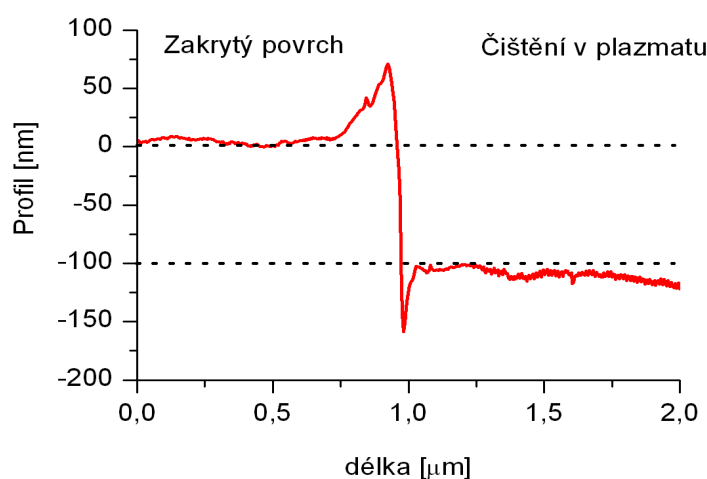


Obr. 4.2: Profil skládaného terče pro depozici a) Ti-C b) Mo-C vrstev. Materiály jednotlivých částí skládaných terčů jsou rozlišeny barvami. Změnou vnitřního průměru \varnothing_{in} je řízeno množství přidaného kovu v Me-C vrstvě.

4.2.3 Příprava substrátů a depoziční parametry

Naprašované vrstvy byly deponovány na křemíkové substráty s orientací (100). Křemík, z jedné strany leštěný, byl nařezán na substráty o rozměrech $35 \times 5 \times 0,341 \text{ mm}^3$, které byly použity pro měření vnitřního pnutí. Pro ostatní analýzy byly vrstvy deponovány na Si substráty o rozměrech $20 \times 20 \times 0,341 \text{ mm}^3$. Před depozicí byl křemík 20 minut čištěn v ultrazvukové pračce v acetonu. Poté byl vložen do komory. Pro očištění povrchu a odstranění oxidové vrstvy byl povrch substrátu vystaven vlivu plazmatu při následujících

podmínkách: tlak argonu $p_{Ar} = 0,4$ Pa, předpětí na substrátu $U_s = -600$ V, proudová hustota na substrát $i_s = 0,5$ mA/cm² a doba čištění $t = 10$ min. Pro udržení výboje u substrátu za nízkého tlaku bylo potřeba zapálit výboj i na terči, neboť v blízkosti stolku se substráty není magnetické pole. Bez použití magnetronu by musel být výboj zapálen při vysokém tlaku (>5 Pa), který není vhodný k čištění povrchu vzhledem k malé střední volné dráze a nízké energii iontů dopadajících na substrát. Výbojový proud byl nastaven na minimální hodnotu $I_d = 0,3$ A. Vzdálenost od terče byla oproti depozicím zvětšena na hodnotu $d_{T-S} = 100$ mm, aby tok rozprašovaného materiálu byl co nejnižší. Po deseti minutách bylo odprašeno přibližně 100 nm z povrchu Si substrátu. Tato hodnota byla změřena profilometrem, viz obrázek 4.3. Rentgenovou fluorescenční analýzou nebyl na očištěném povrchu detekován uhlík, titan ani molybden. Docházelo tedy pouze k odprašování substrátu.



Obr. 4.3: Profil Si substrátu po očišťování v plazmatu. Levá část substrátu byla během čištění zakryta, pravá část substrátu byla během čištění vystavena plazmatu po dobu 10 minut. Profil byl změřen profilometrem.

Depoziční komora byla předčerpána na tlak $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Depozice vrstev potom probíhala při tlaku $p_{Ar} = 1$ Pa. Po zapálení výboje byl na 5 minut substrát zakryt clonkou. V této fázi docházelo k očištění terče a ustálení výbojových parametrů. Vzdálenost mezi terčem a substrátem při depozici byla nastavena na $d_{T-S} = 60$ mm. Depoziční čas byl zvolen tak, aby výsledná vrstva měla tloušťku přibližně tři mikrometry. Velikost depozičního proudu

byla nastavena v rozmezí $I_d = 0,5$ A až 2,5A. Chemické složení vrstvy bylo řízeno použitou kovovou maskou na skládaném uhlíkovém terči. Čtvercový substrát byl umístěn v ose terče, substrát pro měření pnutí, byl umístěn v jeho blízkosti. Substráty byly přichyceny železným plíškem.

4.3 Analytické metody

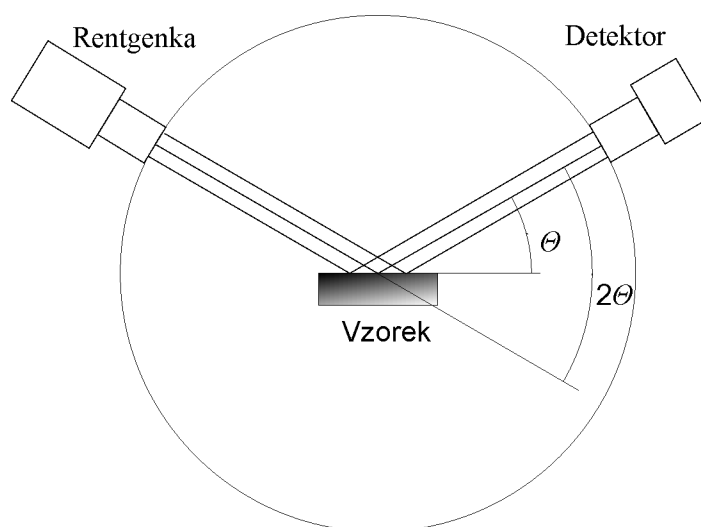
Následující kapitoly popisují analytické metody, kterými byly charakterizovány vlastnosti deponovaných Me-C vrstev. Struktura vrstev byla určena rentgenovou difrakcí (XRD), chemické složení bylo stanoveno využitím rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) a RBS ((Rutherford back-scattering spectrometry). Mechanické vlastnosti byly měřeny mikrotvrdoměrem. Tloušťky vrstev a vnitřní pnutí byly měřeny profilometrem Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco. Analýza tribologického chování vrstev byla provedena tribometrem CSM Instruments. Uspořádání chemických vazeb amorfních vrstev bylo zkoumáno Ramanovskou spektroskopií. Morfologie povrchu byla studována SEM (Scanning Electron Microscopy) a AFM (Atomic Force Microscopy) mikroskopií.

4.3.1 Analýza fázové struktury vrstev a chemického složení

Určení struktury a fázového složení vrstev bylo provedeno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Jedná se o nedestruktivní techniku analýzy materiálů. Dopadá-li svazek rentgenových paprsků na krystalickou mřížku, působí elektrické pole vlny na elektrony v atomech. Elektrony se vlivem střídavého elektrického pole rozkmitají, a tím se stávají zdrojem nového rentgenového záření. Vyzařované vlny mají stejnou frekvenci a vlnovou délku jako dopadající svazek. Rozptýlené vlny navzájem interferují a vzhledem k pravidelnému uspořádání atomů v krystalové mřížce se navzájem v určitých směrech zesilují. Tento jev se nazývá difrakce. Podmínky rentgenové difrakce na krystalové mřížce jsou dány Braggovou rovnicí:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad , \quad (4.1)$$

kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mezivířinná vzdálenost a θ je úhel, který svírá rovina s dopadajícím a odraženým paprskem. Výsledkem difrakčního měření je záznam, ze kterého lze na základě polohy difrakčních linií stanovit, jaké krystalické fáze jsou v daném vzorku obsaženy.



Obr. 4.4: Uspořádání Rentgenové difrakční analýza v Bragg-Brentanově uspořádání.

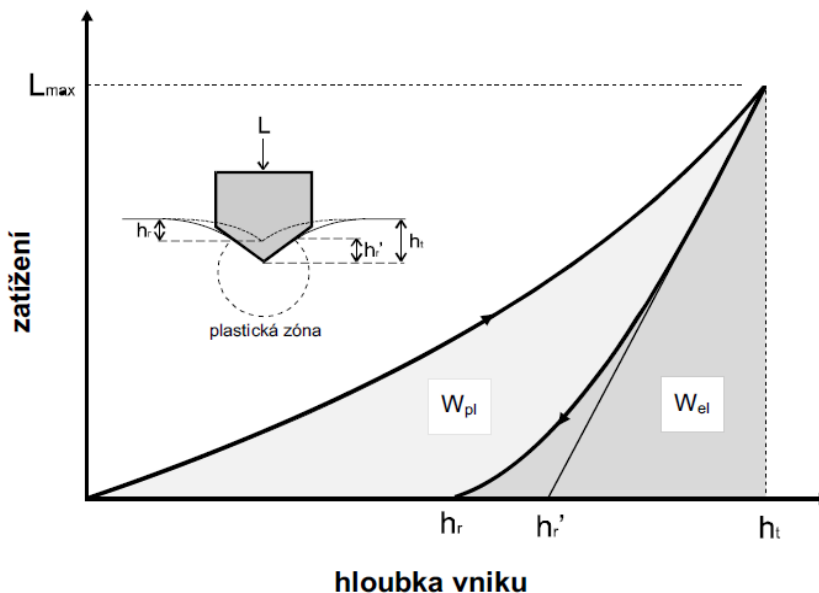
Rentgenová difrakční měření byla provedena na difraktometru PANalytical X'Pert PRO pracujícím v Bragg–Brentanově uspořádání, viz obr. 4.4. Toto uspořádání umožňuje zaznamenat difrakci dopadajícího svazku pouze na krystalových rovinách rovnoběžných s povrchem substrátu. Jako zdroje rentgenového záření bylo použito měděné výbojky (40 kV, 40 mA) generující záření Cu-K α o vlnové délce $\lambda = 0,154433$ nm. Záření Cu-K β bylo odfiltrováno použitím niklového filtru. Pro snímání rentgenového záření při rychlosti $0,02^\circ/\text{s}$ byl použit ultra-rychlý polovodičový detektor X'Celerator.

Chemické složení bylo měřeno rentgenovou fluorescenční spektroskopií. Jedná se o nedestruktivní metodu, při které je budícím zářením vybudeno charakteristické rentgenového záření materiálu. To je analyzováno na základě energie nebo vlnové délky. Přítomnost prvku je určena porovnáním spektra s databází. Pro měření byl použit sekvenční XRF spektrometr MagiX PRO PANalytical. Pro kalibraci XRF byly vybrané vrstvy měřeny RBS (Rutherford back-scattering spectrometry). Tato metoda využívá pružného rozptylu energetických iontů (desetiny až desítky MeV) na jádrech atomů. Energie odražených částic se řídí zákonem zachování energie a impulsu a nese informaci o hmotnosti rozptylujícího jádra. Pokud k odrazu nedojde na povrchu vzorku, dochází k dalším ztrátám energie při míjení jednotlivých atomů, čímž je dána informace o poloze rozptylujících atomů. RBS spektrum je tedy superpozicí informací o hloubkových profilech všech přítomných prvků. Projektily (nejčastěji protony nebo α -částice) se odrážejí od těžších jader s větší energií, přičemž se energetický

rozdíl pro sousední prvky s rostoucí hmotností snižuje. Účinný průřez je úměrný druhé mocnině atomového čísla a množství odražených iontů odpovídá počtu atomů. Informace, jež metoda RBS poskytuje, jsou: určení prvků ve vzorku, množství příslušných atomů a hloubka, ve které je daný prvek. Analýzy fázové struktury a chemického složení provedl vrstev Ing. Radomír Čerstvý, za což mu děkuji.

4.3.2 Měření mechanických vlastností

Pro měření mechanických vlastností vrstev byl využit počítačem řízený Fischerscope H 100 vybavený Vickersovo diamantovým indentorem. Vickersův indentor má tvar jehlanu o vrcholovém úhlu 136° . Součástí systému je optický mikroskop s kamerou, který umožňuje určit přesné místo indentace na vzorku a následnou kontrolu vpichu. Zařízení sleduje polohu hrotu v závislosti na zatížení hrotu při zatěžování i odlehčování. Tyto průběhy se nazývají zatěžovací a odlehčovací křivka. Průběh indentačních křivek je zobrazen na obr. 4.5. Z průběhu zatěžování a odlehčování lze stanovit mikrotvrdot zkoumaného materiálu a jeho elasticko plastické vlastnosti. Plastická hloubka h_r' definovaná jako výška té části indentoru, která je v kontaktu s materiálem při zátěži, se stanoví jako průsečík hloubkové osy s tečnou



Obr. 4.5: Zatěžovací a odlehčovací křivka a schématické znázornění vnikání indentoru do materiálu.

Vyjadřují závislosti zatížení na hloubce vniku při indentaci. Křivky jsou rozlišeny šipkou.

odlehčovací křivky v místě maximální zátěže L_{max} . V případě použití konečné hloubky h_t místo plastické hloubky h_r ve vztahu pro výpočet mikrotvrlosti se získá tzv. univerzální tvrdost HU zahrnující vliv plastické i elastické deformace. Z lineární části odlehčovací křivky (tečna k odlehčovací křivce), je stanoven tzv. modifikovaný Youngův modul pružnosti $E^* = E/(1-\nu^2)$, kde ν je Poissonovo číslo, které je nutné znát pro stanovení Youngova modulu pružnosti E . Hodnota E^* vyjadřuje míru elastické deformace při čistě elastickém namáhání.

Integrací zatěžovací a odlehčovací křivky získáme hodnoty indentační práce. Plocha pod zatěžovací křivkou odpovídá celkové práci W_{tot} vykonané během indentace. Plocha pod odlehčovací křivkou odpovídá velikosti vratné (elastické) práce W_{el} . Oblast mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou odpovídá nevratné (plastické) práci W_{pl} . Součet elastické a plastické práce musí dát samozřejmě celkovou práci vykonanou indentorem:

$$W_{tot} = W_{el} + W_{pl} \quad (4.2),$$

Mezi poměrem H/E^* a W_{el}/W_{tot} existuje přibližně lineární vztah:

$$\frac{H}{E^*} = \kappa \frac{W_{el}}{W_{tot}} \quad (4.3),$$

kde κ závisí na tvaru indentoru. Poměr H/E^* je významný pro tribologii. Vztahy mezi vykonanou prací indentoru a poměry mezi H a E^* , umožňují stanovit hodnoty H a E^* bez znalosti velikosti kontaktní plochy [15].

Měření byla řízena počítačem, který umožňoval naprogramování indentace v různých místech vzorku. Z výsledných naměřených zatěžovacích a odlehčovacích křivek byly dodaným softwarem vypočítané hodnoty H , E^* , hodnoty indentační práce a elastická vratnost. Při měření mikrotvrlosti byly dodrženy následující pravidla:

- rozestup mezi vtisky musí být větší než dvojnásobek úhlopříčky vtisku a vzdálenost od hrany měřeného vzorku je větší než trojnásobek úhlopříčky vtisku
- poměr hloubky vpichu ku tloušťce vrstvy má být maximálně 0,1, aby hodnota mikrotvrlosti nebyla zkreslena vlastnostmi substrátu
- minimální velikost zatížení indentoru zvolena tak, aby mikrotvrdst byla minimálně ovlivněna chybou měření a nerovnostmi povrchu vrstvy

Měření byla provedena při maximálním zatížení 30 mN pro všechny vrstvy. Doba zatěžování i odlehčování byla stanovena na 10s. Maximální hloubka vniku se pohybovala mezi 180 a 300 nm v závislosti na tvrdosti vrstvy. Pro každou vrstvu bylo provedeno 25 vpichů, tak aby byla pokryta celá plocha substrátu. Výsledná křivka je stanovena jako střední hodnota z křivek naměřených v různých místech. Vzhledem k nedokonalosti hrotu indentoru, byla softwarem provedena korekce na špičku hrotu. Chyba ve všech měřeních byla menší než 7%.

4.3.3 Měření tloušťky vrstev a vnitřního pnutí

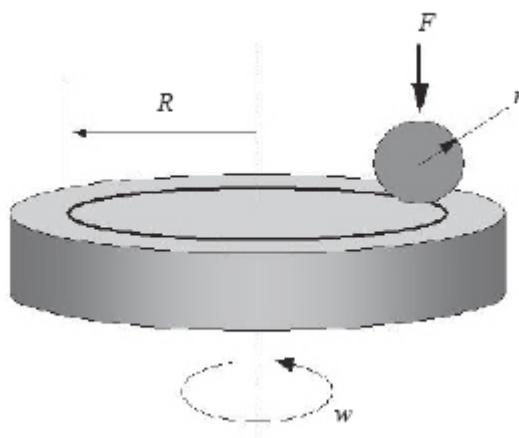
Pro měření tloušťky vrstev, depoziční rychlosti a vnitřního pnutí byl použit profilometr Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco. Jedná se o počítačem řízený systém, který je schopen s vysokou přesností zaznamenat profil povrchu. Vertikální rozlišení je 0,75nm, Měřicím prvkem je diamantový hrot, který se při dané přitlačné síle posunuje po povrchu vzorku. Změny ve vertikální poloze hrotu jsou elektromechanicky převáděny na digitální signál. Celý systém je chráněn proti otřesům umístěním na antivibračním stolku s plynovým polštářem o tlaku 6×10^5 Pa.

Určení tloušťky vrstvy spočívá v proměření profilu rozhraní vrstva - substrát, v místě kde byla část substrátu během depozice zakryta ocelovým držákem substrátu. Z naměřené tloušťky a času depozice lze snadno získat depoziční rychlost.

Hodnoty vnitřního pnutí ve vrstvách je možno určit na základě Stoneyho formule [65] z měření průhybu substrátu před a po depozici vrstvy. Tyto průhyby byly naměřeny pomocí profilometru. Pro tato měření byly využity křemíkové substráty ve tvaru obdélníku o rozměrech 5×35 mm² a tloušťce 0,341 mm.

4.3.4 Měření tribologických vlastností

Pro objasnění tribologického chování vrstev byl použit tribometr CSM Instruments. Tribometr je navržen pro měření v konfiguraci ball-on-disk [66], viz obr. 4.6. Při této konfiguraci je na povrch vrstvy určenou silou přitlačena kulička. Podložka se substrátem rotuje zvolenou rychlostí a na rameni, které nese kuličku, je snímána velikost třecí síly. Koeficient tření je určen jako poměr této třecí síly a zatížení kuličky. Zařízení je vybaveno vlhkoměrem. Testy byly prováděny ve vnější atmosféře o relativní vlhkosti 54-62 %.



Obr. 4.6: Schéma konfigurace tribologického testu ball-on-disk. Substrát s vrstvou je umístěn na rotující podložku. Na povrch vrstvy je tlačena zvolenou silou F kulička o poloměru r na poloměru R . Měří se velikost třecí síly v závislosti na ujeté vzdálenosti [66].

Jako protipovrch k vrstvě byly použity 100Cr6 (ocel), WC a Al_2O_3 kuličky o průměru $r = 6\text{mm}$. Zatížení kuličky L bylo nastavováno v rozmezí $0,5 - 5\text{ N}$ v závislosti na prováděném experimentu. Experiment byl nastaven tak, aby kulička urazila vzdálenost 1km na kružnici o poloměru $R=4\text{mm}$. To odpovídá 53052 otáčkám. Rychlost pojezdu kuličky po vrstvě byla $w = 5\text{ cm/s}$. Po vyjmutí vzorku byl profilometrem změřen profil tribologické dráhy na čtyřech místech. Z profilu byla vypočítána rychlost otěru. Při tribologických testech nebylo použito žádné mazadlo. Za změření koeficientu tření a rychlosti otěru deponovaných vrstev děkuji Ing. Zbyňkovi Soukupovi, Ph.D.

4.3.5 Ramanovská spektroskopie

Ramanovská spektroskopie je technika pro studium vibračních, rotačních a další nízkofrekvenčních stavů v pevných látkách. Využívá spektrální analýzu záření vytvořeného nepružným rozptylem monochromatického světla laseru. Využívá se záření převážně ve viditelném spektru a v blízké oblasti IR a UV záření. Světlo z laseru interaguje s fonony a dalšími excitacemi v systému. Následně dochází ke zvýšení nebo snížení energie fotonů detekovaného odraženého laserového paprsku. Z posunu energie získáme informaci o fononových módech v systému.

Pro získání Ramanovských spekter bylo použito zařízení Renishaw InVia Raman. Podmínky měření jsou shrnuty v tabulce 4.2. Spektra byla fitována v programu PeakFIT Breit-Wigner-Fano funkcí pro G pík a Lorentzovo křivkou pro D pík [67].

Tabulka 4.2.: Podmínky měření Ramanovských spekter na Ti-C a Mo-C vrstvách

Vlnová délka	488nm
Výkon laseru	25mW
Objektiv	x50 Olympus
Štěrbina	65 μm
Zaostření	bod
Mřížka	2400 l/mm (UV)
Teplota	20°C

4.3.6 Drsnost a morfologie povrchu

Morfologie povrchu byla studována skenovacím elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením DualBeam FEI Quanta 3D FEG. Zkoumány byly oblasti o rozměrech 5×5 mikronů. Pro 3D vizualizaci povrchu a měření drsnosti byl využito zařízení AFM Nanos od firmy Bruker. Zařízení pracovalo v kontaktním módu na povrchu o rozměrech 5×5 mikronů. Maximální zvětšení přístroje bylo přibližně 150000×.

5 Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou podrobně diskutovány výsledky získané zkoumáním uhlíkových vrstev s přidaným titanem (Ti-C) a molybdenem (Mo-C). Důraz je kladen na mechanické vlastnosti a tribologické chování vrstev a jejich vzájemný vztah. Současně je vyšetřován vliv depozičních podmínek a množství přidaného kovu. Dosažené výsledky jsou rozděleny do čtyř částí. První část je zaměřena na mechanické a tribologické vlastnosti vrstev Ti-C s obsahem Ti do ~55 at. %. Druhá část se zabývá vlivem změny zatížení a změny materiálu kuličky, která je použita při tribologickém testu, na dosažené hodnoty koeficientu tření a rychlosti otěru. Třetí část se zabývá strukturou, mechanickými a tribologickými vlastnosti Mo-C vrstev s obsahem molybdenu v rozmezí 2-100 at%. V závěrečné části je diskutováno uspořádání amorfni uhlíkové fáze v závislosti na koncentraci přidaného kovu, které bylo určováno z Ramanovských spekter vybraných Ti-C a Mo-C vrstev.

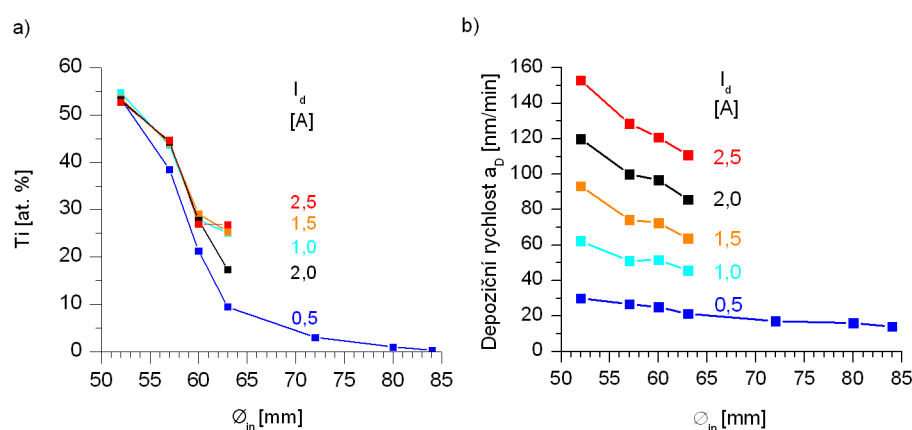
5.1 Tenké uhlíkové vrstvy s přidaným titanem

Následující odstavce se zabývají výsledky, které byly dosaženy na Ti-C vrstvách. Vrstvy byly deponovány z terčů se sedmi různými vnitřními průměry titanového kroužku \varnothing_{in} v rozmezí 52 až 82 mm. Celková plocha terče byla 78,5 cm². Velikost výbojového proudu byla zvyšována po 0,5A mezi hodnotami 0,5 až na 2,5 A, což odpovídá proudovým hustotám přibližně mezi hodnotami 6 mA/cm² a 32 mA/cm². Vrstvy byly po depozici hladké, nevykazovaly žádné povrchové vady. Barva se měnila z šedivé kovové pro $\varnothing_{in} = 52$ mm na černou $\varnothing_{in} \geq 63$ mm.

5.1.1 Depoziční parametry a chemické složení

Depoziční podmínky a parametry deponovaných vrstev jsou shrnuty v tabulce 5.1. Změna vnitřního průměru \varnothing_{in} Ti kroužku zásadně ovlivňuje depoziční rychlost a_d a výbojové napětí U_d . S klesajícím \varnothing_{in} roste depoziční rychlost a současně se snižuje výbojové napětí. Depoziční rychlost je důležitá zvláště pro možné průmyslové použití vrstvy, současně však ovlivňuje množství energie dodané do vrstvy a schopnost uspořádání atomů na povrchu během depozičního procesu. Závisí v první řadě na výkonu $P_d = I_d U_d$ dodaném do vrstvy, koeficientu rozprašování a na dalších depozičních podmínkách, jakými jsou tlak pracovního plynu, vzdálenost mezi terčem a substrátem, předpětí na substrátu, atd. Vývoj depoziční rychlosti v závislosti na \varnothing_{in} a I_d je zobrazen na obr. 5.1b. Depoziční rychlost klesá s rostoucím

vnitřním průměrem Ti kroužku. Tento trend je způsoben rozdílným koeficientem rozprašování titanu a uhlíku. Koeficient rozprašování uhlíku je $\gamma_C = 0,2$ zatímco koeficient rozprašování titanu je $\gamma_{Ti} = 0,6$ (pro rozprašování argonovými ionty s energií 600eV) [68]. Depoziční rychlost roste se zvyšujícím se výbojovým proudem, neboť se zvyšuje elektrický výkon dodávaný do terče. Vyšší hodnota výbojového proudu odpovídá většímu množství iontů dopadajících na terč a tedy i vyššímu množství atomů rozprašovaného materiálu.



Obr. 5.1: a) Obsah titanu ve vrstvě a b) depoziční rychlost vrstvy v závislosti na průměru použitého titanového kroužku a výbojového proudu během depozice. Vrstvy byly deponovány při výbojových proudech 0,5 až 2,5A. Čísla v grafu označují velikost výbojového proudu.

Používáním Ti kroužků s různým vnitřním průměrem bylo dosaženo různého chemického složení Ti-C vrstev. Množství titanu ve vrstvě bylo zjišťováno rentgenovou fluorescenční spektrometrií. Vývoj koncentrace titanu ve vrstvě v závislosti na použité masce a výbojovém proudu je zobrazen na obr. 5.1a. Je třeba upozornit, že vrstvy byly kontaminovány malým množstvím argonu a kyslíku ($O + Ar < 6 \text{ at}\%$). Koncentrace titanu ve vrstvě roste se zmenšujícím se vnitřním průměrem titanového kroužku, neboť se zmenšuje plocha, ze které je rozprašován Ti a zvyšuje se plocha, ze které je rozprašován uhlík. Z obrázku 5.1a je patrné, že Ti-C vrstvy, deponované při $I_d = 0,5\text{A}$ obsahují menší množství titanu, než vrstvy deponované při vyšších proudech. Při použití plexiskla místo příruby s držákem substrátu bylo vizuálně zjištěno, že při výbojových proudech nižších než 1A dochází k výraznému zmenšení oblasti výboje a tím i erozivní zóny směrem od kraje ke středu terče. Z erozivní zóny se rozprašuje většina deponovaného materiálu. Titanový kroužek při I_d

= 0,5A zasahje méně do oblasti výboje. Výsledkem je snížení koncentrace titanu oproti vrstvám deponovaných při vyšších výbojových proudech.

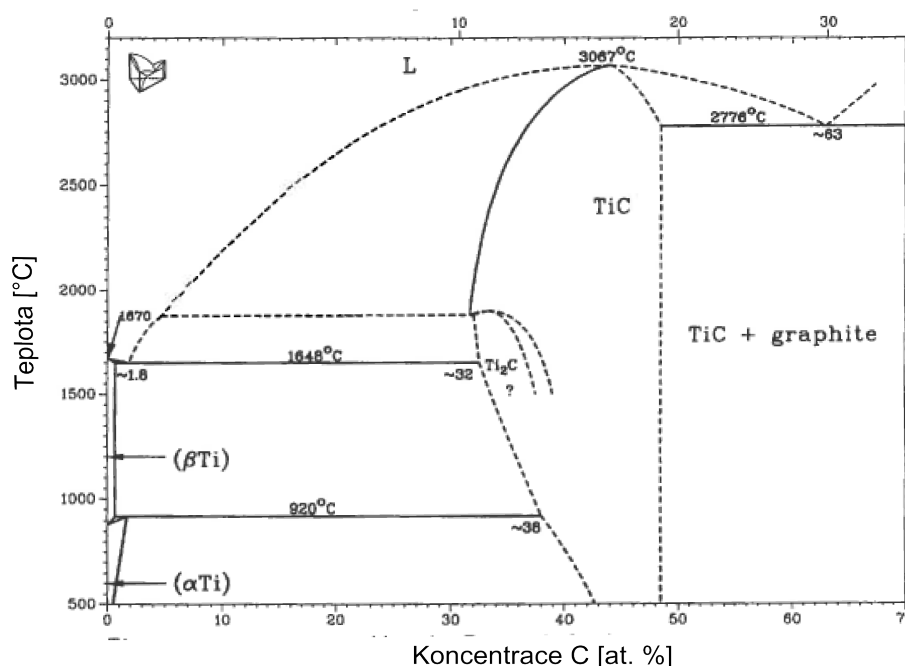
Tabulka 5.1: Depozičních parametrů a vlastností připravených Ti-C vrstev: vnitřní průměr molybdenové masky \varnothing_{in} , poměr titanu a uhlíku ve vrstvě, množství Ti ve vrstvě, depoziční rychlost a_d , výbojové napětí U_d , mikropnutí σ , mikrotvrdost H , modifikovaný Youngův modul E^* , elastická vratnost η , poměr H^3/E^* , poměr H/E^* , koeficient tření μ , rychlost otěru vrstvy k měřena v jednotkách $[10^{-7}\text{mm}^3/\text{Nm}]$.

\varnothing_{in} [mm]	C/Ti	Ti [at. %]	a_d [nm/min]	U_d [V]	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	η [%]	H^3/E^{*2} [GPa]	H/E^*	μ	k
$I_d = 0,5A$												
84	332	0,3	14	-560	-0,8	15,1	124	69,4	0,23	0,12	0,14	1,5
80	99	1	16	-560	-0,9	13,8	114	62,6	0,21	0,12	0,1	0,5
72	37	3	17	-540	-0,8	15,4	124	69,8	0,24	0,12	0,12	1
63	9	9	21	-540	-1,2	15,5	138	66,1	0,19	0,11	0,09	1,2
60	3,5	21	25	-470	-1,5	18,2	151	69,6	0,27	0,12	0,14	3,1
57	1,5	39	27	-420	-1,4	32,7	231	76,3	0,46	0,13	0,27	32
52	0,9	54	30	-370	-0,3	16,4	231	51,7	0,08	0,07	0,25	9
$I_d = 1,0A$												
63	2,9	25	46	-540	-1,6	19	148	73,6	0,31	0,13	0,14	2,7
60	2,5	28	52	-500	-1,9	21,8	163	75,7	0,39	0,13	0,16	4,2
57	1,3	44	51	-450	-1,7	32,7	231	81,7	0,65	0,14	0,26	26
52	0,8	55	62	-390	-0,5	17	208	57,6	0,11	0,08	0,23	15
$I_d = 1,5A$												
63	2,8	25	64	-570	-1,7	18,6	146	73,6	0,29	0,13	0,15	3
60	2,4	29	76	-530	-2	20	153	78,4	0,34	0,13	0,15	5,4
57	1,2	44	74	-450	-1,3	34,3	250	81,8	0,65	0,14	0,31	20
52	0,9	54	93	-420	-0,6	21,7	218	64,8	0,21	0,1	0,22	18
$I_d = 2,0A$												
63	4,6	17	86	-600	-1,4	14,8	122	69,5	0,22	0,12	0,14	4,1
60	2,5	28	97	-560	-2,2	21,7	156	80,9	0,42	0,14	0,13	4
57	1,2	44	100	-480	-2,5	38,3	257	85,4	0,85	0,15	0,32	20
52	0,9	53	120	-450	2,6	22,5	218	65,4	0,24	0,1	0,26	19
$I_d = 2,5A$												
63	2,6	27	111	-620	-1,9	20	149	77,4	0,36	0,13	0,14	4,1
60	2,6	27	121	-580	-2	19,6	146	80,3	0,36	0,13	0,11	3,9
57	1,2	45	129	-510	-2,3	37,3	264	82,6	0,74	0,14	0,32	19
52	0,9	53	153	-480	-1,9	24,7	227	65,7	0,29	0,11	0,23	14

5.1.2 Fázové složení Ti-C vrstev

Chemické složení Ti-C vrstev ovlivňuje i fázové složení, jak je patrné z fázového diagramu systému Ti-C na obr. 5.2. Přestože je magnetronové naprašování nerovnovážný proces a výsledné fázové složení vrstev nemusí odpovídat fázovému diagramu, můžeme získat představu o fázích, které můžeme ve vrstvách očekávat. Při koncentracích uhlíku

vyšších než 48.8 at.% vzniká dvoufázová struktura TiC+grafit. Rovnovázný kubický karbid Ti-C se vytváří při koncentracích uhlíku v rozmezí 32 až 48.8 at.%. Dále můžeme očekávat už jen krystalické fáze α -Ti nebo β -Ti fáze.

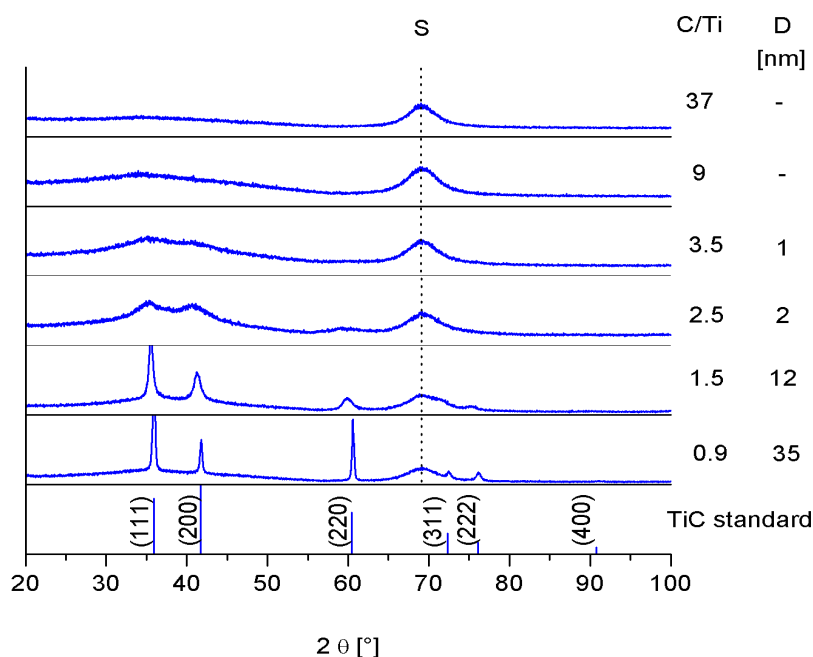


Obr. 5.2: Rovnovázný fázový diagram systému Ti-C v závislosti na koncentraci uhlíku [69].

Fázová struktura vrstev byla vyšetřována rentgenovou difrakcí. Zobrazené difraktogramy na obr. 5.3 jsou pořízeny z vrstev s poměrem C/Ti v rozmezí 0,9 až 37. Tyto byly deponovány při výbojovém proudu $I_d=0,5A$. U difraktogramů je zobrazen poměr C/Ti a velikost koherentně difraktující oblasti, která přibližně odpovídá velikosti zrn krystalické fáze. Slabá čára na pozici 69° (označená písmenem S) je od křemíkového substrátu. Pod difraktogramy je zobrazen standard kubické TiC fáze.

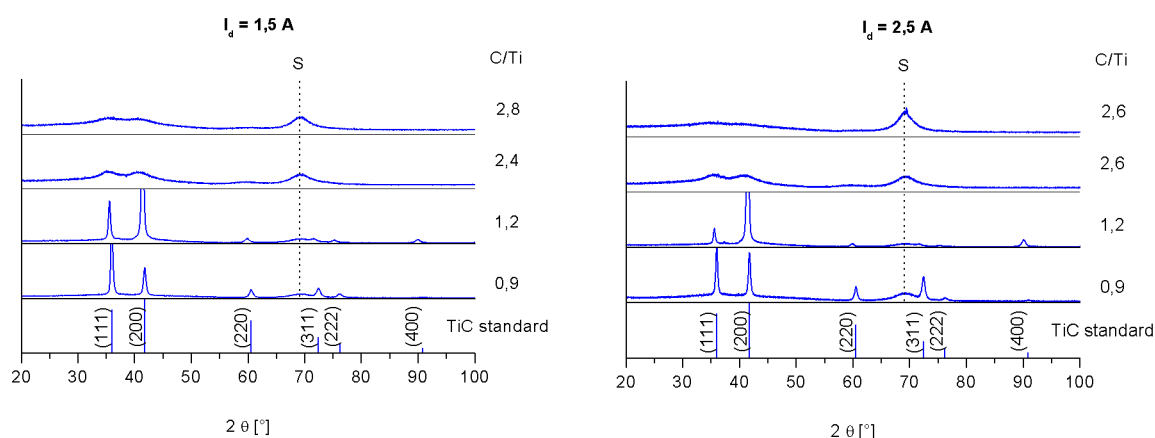
Vrstvy Ti-C lze podle struktury rozdělit do dvou skupin. Ti-C vrstvy s poměrem $C/Ti \leq 1,5$ (což odpovídá koncentraci Ti ve vrstvě vyšší než 40 at.%) jsou polykrystalické, ve vrstvě je dominantní kubická fáze TiC. Na difraktogramech jsou zřetelné reflexe odpovídající (111), (200), (220), (311) a (222) čarám standardu kubického TiC. Vrstvy deponované při výbojovém proudu $I_d=0,5A$ jsou preferenčně orientovány ve směru (111). U vrstev s poměrem $C/Ti \geq 2,5$ (což odpovídá koncentraci menší než 40 at.% titanu ve vrstvě) dominuje amorfnní uhlíková fáze. Při poměru $C/Ti = 2,5$ jsou patrné široké reflexe s nízkou intenzitou. V amorfnní

fázi jsou rozptýleny zrna krystalické fáze o velikosti několika nanometrů. Reflexe úplně vymizí u vrstev s obsahem Ti ≤ 10 at%. Průměrná velikost zrn (přesněji koherentně difraktující oblasti) Ti-C vrstvy s C/Ti=0.9 je 35 nm. S klesajícím množstvím přidaného titanu se velikost zrn postupně zmenšuje.



Obr. 5.3: Difraktogramy Ti-C vrstev s různou koncentrací titanu ve vrstvě. Vrstvy, jejichž difraktogramy jsou na obrázku, byly deponovány při výbojovém proudu $I_d = 0,5A$. U difraktogramů je zobrazen poměr C/Ti a velikost koherentně difraktující oblasti D , která přibližně odpovídá velikosti zrn. Pod difraktogramy jsou zobrazeny pozice píků práškového standardu karbidu TiC.

Ti-C vrstvy deponované při vyšších proudech vykazují velice podobný vývoj struktury v závislosti na množství přidaného Ti, viz obr. 5.4. U Ti-C vrstev s C/Ti=1,2 se s rostoucím výbojovým proudem mění preferenční orientace krystalitů.



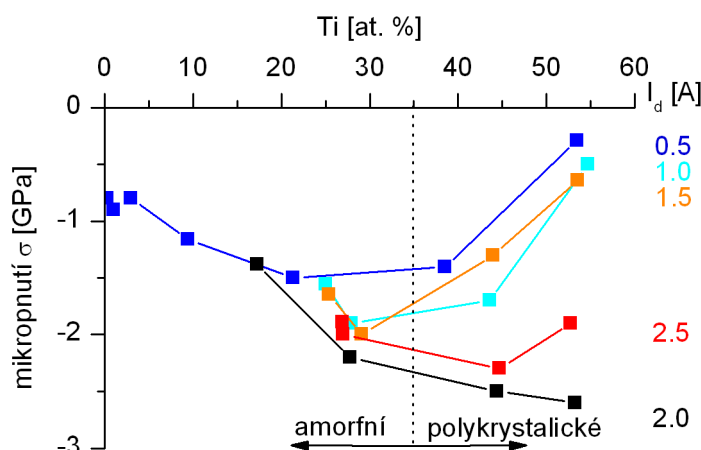
Obr. 5.4: Difraktogramy Ti-C vrstev, připravených při hodnotách výbojového proudu $I_d = 1,5\text{A}$ a $I_d=2,5\text{A}$, v závislosti na množství titanu ve vrstvě. Pod difraktogramy jsou zobrazeny pozice a intenzity píků práškového standardu karbidu TiC.

5.1.3 Mikropnutí

Následující kapitola popisuje rozvoj mikropnutí σ v Ti-C vrstvách v závislosti na množství přidaného titanu a velikosti výbojového proudu. Celkové pnutí obsahuje dvě složky: tepelnou složku pnutí a vnitřní složku pnutí. Vrstvy byly deponovány na nevyhříváné substráty, docházelo tedy pouze k zahřátí v důsledku vlivu depozičního procesu. Teplota stolku se substráty byla měřena termočlánkem umístěným ve stolku v blízkosti povrchu. Těsně po depoziaci teplota dosahovala hodnot v rozmezí $T_s = 55\text{-}90^\circ\text{C}$ v závislosti na výbojovém proudu a délce depoziace. Velikost tepelného pnutí v Ti-C vrstvách můžeme odhadnout z hodnot koeficientu tepelné roztažnosti podle následujícího vztahu:

$$\sigma_{th} = E_f (\alpha_f - \alpha_s) (T_s - T_a) \quad , \quad (5.1)$$

kde E_f je Youngův modul vrstvy, α_f a α_s jsou koeficienty tepelné roztažnosti vrstvy a substrátu a T_s je teplota při depoziaci a T_a je teplota při měření pnutí. Koeficienty tepelné roztažnosti jsou $\alpha_{Si} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pro křemíkový substrát, $\alpha_{TiC} = 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pro TiC [70], $\alpha_{DLC} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pro DLC vrstvu [71]. Odhadnuté tepelné pnutí pro TiC vrstvy je tahové a je menší než 0,1 GPa. V případě amorfni uhlíkové vrstvy je mikropnutí téměř nulové. Naměřené pnutí ve vrstvě je tedy tvořeno prakticky jen vnitřní složkou, což odpovídá závěrům z kapitoly 2.1.4. Teploty tání uhlíku i karbidu titanu jsou vyšší než 3000°C a homologická teplota T_s/T_m je přibližně 0,1.



Obr. 5.5: Vývoj mikroprnutí σ ve vrstvě s rostoucí koncentrací titanu. Jednotlivé křivky odpovídají rozvoji mikroprnutí ve vrstvách, které byly připraveny při stejném výbojovém proudu I_d . Tečkovaná čára rozděluje vrstvy podle převládající fáze na amorfní a polykrystalické. Záporné hodnoty odpovídají tlakovému pnutí.

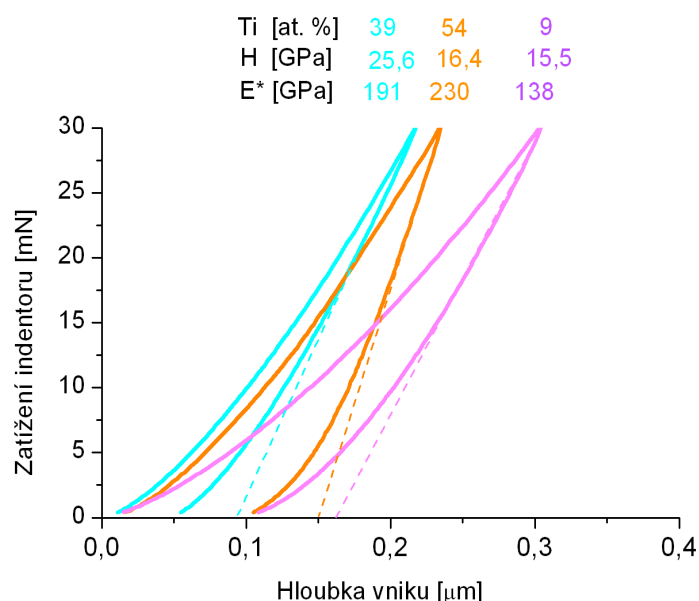
Vývoj pnutí ve vrstvě s rostoucím obsahem Ti ve vrstvě je zobrazen na obr. 5.5. Pnutí amorfních vrstev nezávisí na velikosti výbojového proudu. Ve vrstvách s obsahem titanu menším než 3 at. % dosahuje hodnot přibližně $\sigma = -0.8$ GPa. S rostoucí koncentrací titanu se velikost tlakového pnutí zvyšuje až na hodnoty okolo $\sigma = -2$ GPa. Vývoj pnutí u polykrystalických vrstev závisí na velikosti výbojového proudu. U vrstev připravených při výbojových proudech do 1,5 A, tlakové pnutí s rostoucím obsahem Ti klesá pod hodnoty $\sigma = -0,5$ GPa. U vrstev připravených při výbojovém proudu 2,0 a 2,5 je tlakové pnutí vyšší než 2 GPa. Tyto výsledky je třeba vzít v úvahu při hodnocení mechanických vlastností vrstev.

5.1.4 Mechanické vlastnosti

Tvrдость H , redukovaný Youngův modul E^* a elastická vratnost η , jsou velmi důležité vlastnosti ochranných vrstev, zvláště pak vrstev určených pro tribologické aplikace. Např. ovlivňují kontaktní podmínky při tření. Mechanické vlastnosti byly získány z indentačních křivek naměřených mikroindentací, viz kapitola 4.3.2. Naměřené zatěžovací křivky tří vybraných vrstev s koncentrací titanu 9, 39 a 54 at. %, které byly deponovány při výbojovém

proudu $I_d = 0.5$ A, jsou zobrazeny na obr. 5.6. Všechny hodnoty, odečtené z indentačních křivek jsou shrnuty v tabulce 5.2. Vrstva s obsahem titanu 9 at. % je amorfní (fialová křivka), zbývající dvě zatěžovací křivky patří polykrystalickým vrstvám TiC, viz kapitola 5.1.2. Ze sklonu lineární části odlehčovací křivky lze vyčíst, že E^* roste se zvyšujícím se množstvím titanu ve vrstvě. Průsečík lineární části odlehčovací křivky s osou X určuje velikost indentační tvrdosti. Dále obsah plochy mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou udává množství plastické práce, vykonané během indentace. Tento obsah mezi křivkami je výrazně menší u zatěžovací křivky, která byla naměřena indentací na Ti-C vrstvě s koncentrací titanu 39 at. %. Z obrázku je patrné, že vysoká hodnota tvrdosti vrstvy je způsobena výrazným omezením plastické deformace ve vrstvě, tzn. zmenšením plochy mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou. Velikost zrn Ti-C vrstvy zjištěná rentgenovou difrakcí je přibližně 12nm. Tato vrstva tedy dobře splňuje podmínku pro dosažení nejvyšší tvrdosti podle Hall-Petchova vztahu. Hodnoty celkové práce W_{tot} jsou téměř stejné pro obě polykrystalické TiC vrstvy. Deformace vrstvy s 39 at. % je ve větší míře elastická a hodnota elastické vratnosti je tedy výrazně vyšší.

Dále jsou vyneseny vždy jen získané hodnoty mechanických vlastností, získané z indentačních křivek. Chyba jednotlivých měření byla menší než 7%. Vývoj tvrdosti H v závislosti na koncentraci titanu a velikosti výbojového proudu je zobrazen na obrázku 5.7a. Tvrdost amorfních vrstev s obsahem titanu nižším než 20 at% je přibližně 15GPa. S rostoucím obsahem titanu ve vrstvě dochází k formování karbiditické fáze, která způsobuje růst tvrdosti. Tvrdost dosahuje maximálních hodnot při obsahu titanu 45 at%. Zvýšení tvrdosti při vyšších výbojových proudech je způsobeno vyššími hodnotami vnitřního pnutí. Zvýšení pnutí o jeden GPa se projeví zvýšením tvrdosti přibližně o tři GPa [72]. Další zvýšení množství titanu ve vrstvě vede k prudkému poklesu na hodnoty mezi 15 až 25 GPa. Velikost zrn TiC těchto vrstev je několikrát větší a zachycení dislokací na hranicích již není tak efektivní. Následkem toho dochází ve větší míře k plastické deformaci materiálu, jak potvrzují zatěžovací křivky na obr. 5.6 a hodnoty plastické práce v tabulce 5.2. Druhým důvodem snížení tvrdosti, je přebytek atomů titanu a snižování množství tuhých Ti-C vazeb, tuto skutečnost potvrzuje snižování E^* .

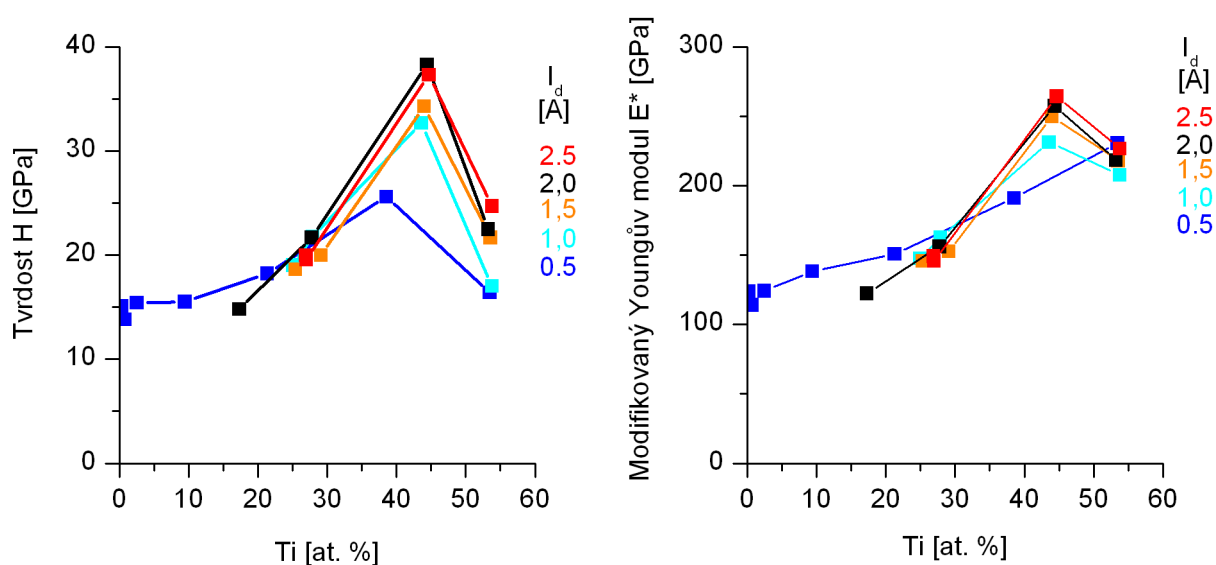


Obr. 5.6: Vybrané zatěžovací a odlehčovací křivky získané měřením mikrotvrdoměrem. Vybrané vrstvy byly deponovány při výbojovém proudu 0,5 A. Vrstva s obsahem Ti 9 at.% je amorfni, zatímco vrstvy s obsahy 39 a 54 at. % vykazují polykrystalickou strukturu TiC.

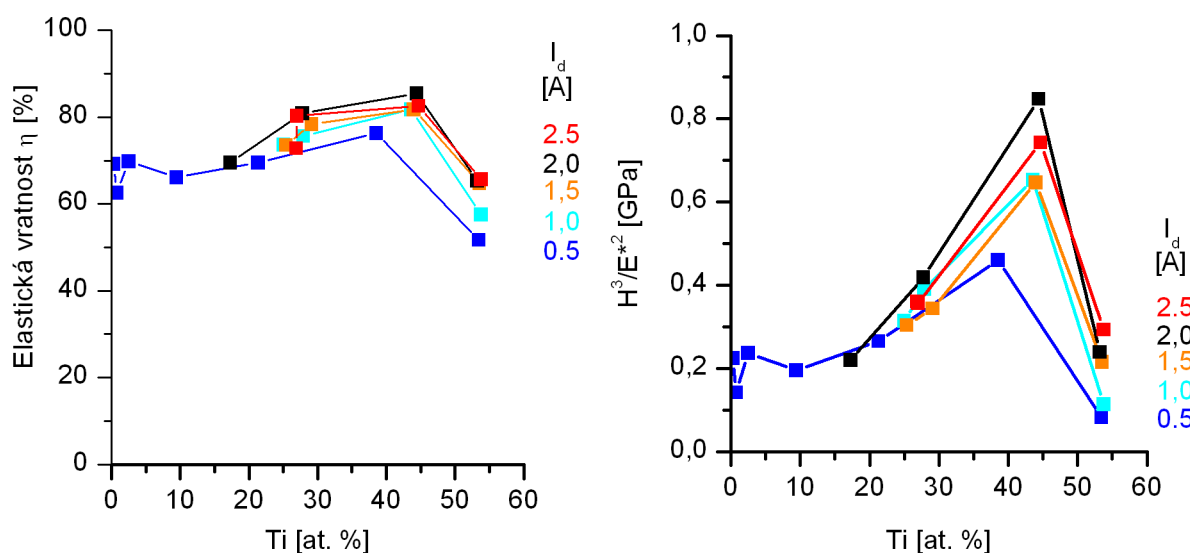
Vývoj modifikovaného Youngova modulu E^* v závislosti na koncentraci titanu a výbojovém proudu jsou zobrazeny na obrázku 5.7b. Uhlíkové vrstvy s nízkým obsahem titanu vykazují hodnoty $E^* = 120$ GPa. Zvyšování koncentrace titanu ve vrstvě vede ke zvyšování E^* , který dosahuje maxima při $E^* = 250$ GPa pro koncentraci Ti = 46 at.%. Následně dochází k poklesu na hodnoty $E^* = 220$ GPa. Tyto vrstvy obsahují více než polovinu atomů titanu, některé atomy tedy nemohou vytvořit vazbu s uhlíkem, která je velmi silná. Důsledkem toho dochází ke snížení E^* .

Tabulka 5.2: Parametry získané ze zatěžovacích křivek na obrázku 5.5. Obsah titanu ve vrstvě Ti, tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , celková hodnota práce W_{tot} , hodnota elastické práce W_{el} , hodnota plastické práce W_{pl} , elastická vratnost η .

Ti [at.%]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_{tot} [nJ]	W_{el} [nJ]	W_{pl} [nJ]	η [%]
9	15,5	138	3,99	2,64	1,35	66,1
39	25,6	191	3,30	2,52	0,78	76,3
54	16,4	230	3,28	1,64	1,64	51,7



Obr. 5.7: Na obrázku a) je zobrazen vývoj tvrdosti H a na obrázku b) vývoj modifikovaného Youngova modulu E^* v závislosti na koncentraci Ti ve vrstvě. Jednotlivé křivky zobrazují závislost pro vrstvy připravené při stejném výbojovém proudu.



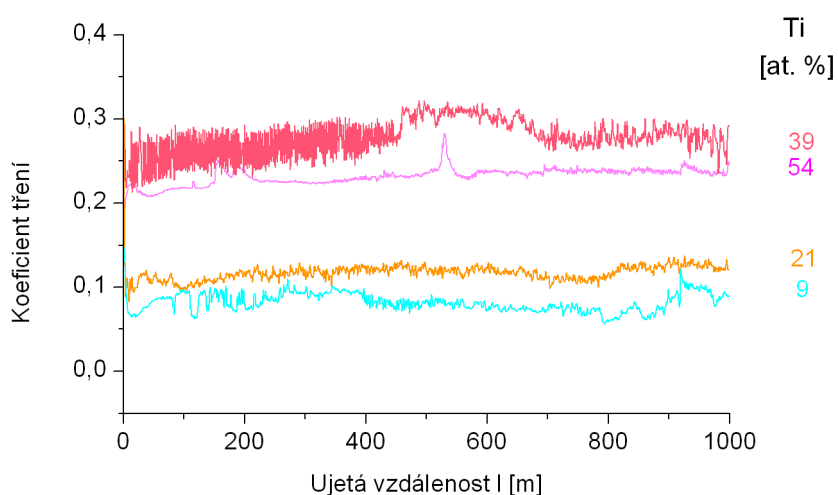
Obr. 5.8: Vývoj a) elastické vratnosti vrstev a b) odolnosti proti plastické deformaci H^3/E^{*2} v závislosti na koncentraci titanu ve vrstvě. Jednotlivé křivky zobrazují vývoj pro vrstvy připravené při určitém výbojovém proudu.

Získané hodnoty elastické vratnosti jsou zobrazeny na obr. 5.8a. Amorfnní vrstvy Ti-C vykazují hodnoty elastické vratnosti $\eta \approx 70\%$. S rostoucím množstvím titanu ve vrstvě se η zvyšuje. Maxima $\eta > 80\%$ bylo dosaženo u vrstev s poměrem $C/Ti \approx 1.2$. Vrstvy s poměrem $C/Ti < 1$ vykazují hodnoty η o 20% nižší. Elastická vratnost se lehce zvyšuje s rostoucím výbojovým proudem, při kterém byly vrstvy připravovány. Odpor proti plastické deformaci, který zavedl Taji a kol. [73], kombinuje již popsané mechanické vlastnosti (H a E^*). Lze jej vypočítat jako H^3/E^{*2} . Vývoj H^3/E^{*2} se změnou obsahu titanu ve vrstvě je zobrazen na obrázku 5.8b. Závislost vykazuje ostré maximum pro vrstvy, jejichž velikost zrn je přibližně 10nm. Při těchto velikostech zrn je snížena možnost plasticky se deformovat.

Vývoj mechanických vlastností systému Ti-C s rostoucím obsahem Ti ve vrstvě lze shrnout následujícím způsobem. Růst koncentrace titanu ve vrstvě způsobuje růst E^* a η , je-li $C/Ti \geq 1$. Současně dochází i k růstu tvrdosti. Tento vývoj je způsoben nahrazováním vazeb C-C vazbami Ti-C a při vyšších koncentracích vytvářením karbidické fáze. Jestliže množství titanu překročí 50 at. % dochází k výraznému snížení hodnot E^* a η . Na velikost tvrdosti H má zásadní vliv i struktura vrstvy. V souladu s Hall-Petchovým vztahem dochází při velikosti zrn okolo 10 nm ke snížení plastické práce W_{pl} a k nárůstu tvrdosti. Při vyšších hodnotách výbojového proudu je tvrdost zvýšena v důsledku vyšších hodnot mikropnutí ve vrstvě.

5.1.5 Koeficient tření a rychlost otěru Ti-C vrstev

Systémy Me-C jsou pro tribologii zajímavé, protože kombinují nízký koeficient tření, který je způsoben lubrikačními vlastnostmi a-C, a současně keramické chování karbidů, které zajišťuje lepší tvrdost a pevnost. Vzniká nanokompozitní materiál s dobrými mechanickými a tribologickými vlastnostmi. Hodnoty koeficientu tření a rychlost otěru studovaných vrstev samozřejmě závisí na parametrech tribologického testu, např. na zvoleném protipovrchu, podmínkách testu, velikosti zatížení atd. V této kapitole je zkoumán vliv připravované vrstvy, všechna tribologická měření tedy proběhla za stejných podmínek. Vliv parametrů tribologického testu je popsán v kapitole 5.2.

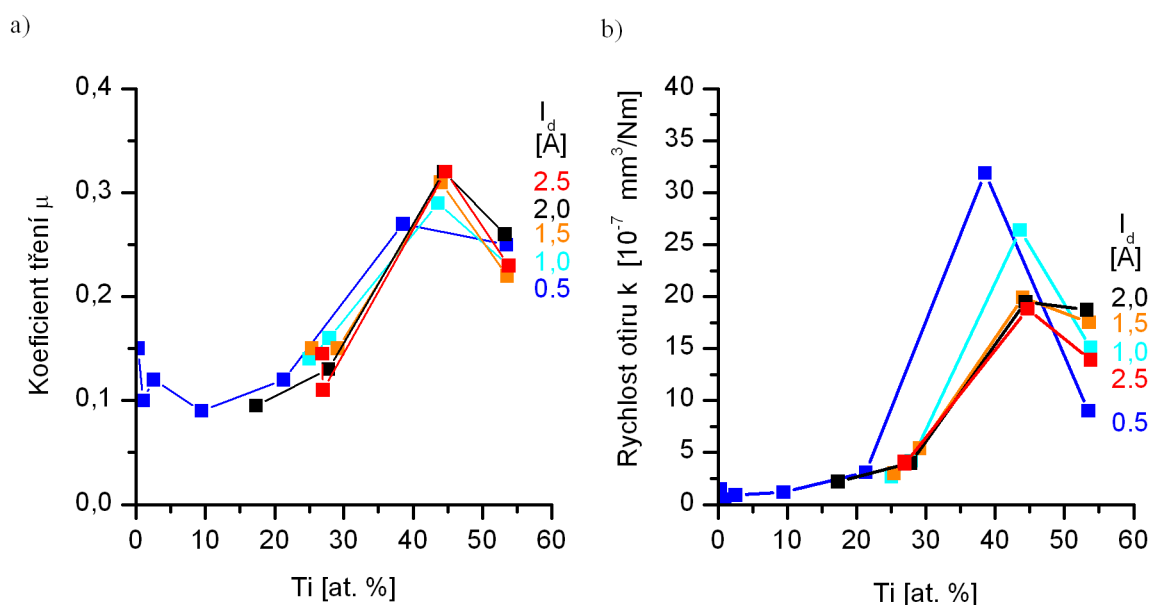


Obr 5.9: Koefficient tření Ti-C vrstev s různým obsahem titanu v závislosti na ujeté vzdálenosti l . Vrstvy byly připraveny při výbojovém proudu $I_d=0,5A$. Křivky byly měřeny při použití WC kuličky, která byla zatížena silou $L=2N$. Ve vrstvách s obsahem Ti 9 a 21 at. % převládá amorfnní fáze a-C, zatímco vrstvy s obsahem Ti 39 a 54 at.% jsou polykrystalické vrstvy TiC.

Koefficient tření byl měřen proti WC kuličce, která působila kolmo na vrstvu silou 2N. Tření bylo měřeno na vzdálenosti 1km, což odpovídá 53052 otáčkám. Rychlost pohybu kuličky byla nastavena na $5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Doba jednoho testu byla přibližně 5,5 hodiny. Relativní vlhkost okolního prostředí se pohybovala v rozmezí 54 - 62 %.

Výsledkem tribologického testu je obvykle závislost koeficientu tření na vzdálenosti, kterou kulička urazí na povrchu vrstvy. Příklady těchto závislostí pro čtyři vybrané Ti-C vrstvy s různou koncentrací Ti, které byly připraveny při výbojovém proudu $I_d = 0,5 \text{ A}$, jsou zobrazeny na obrázku 5.9. Během prvních několika metrů testu dochází k přizpůsobování kuličky povrchu, poté se koeficient tření ustálí. V dalším textu bude za ustálenou hodnotu koeficientu tření vrstvy považována střední hodnota koeficientu tření v posledních 200m tribologického testu. Naměřené závislosti ukazují, že polykrystalické vrstvy Ti-C (39 a 54 at. % Ti) vykazují výrazně vyšší koeficient tření. Koeficient tření amorfnních vrstev je přibližně 0,1. Vrstvy, kde dominuje krystalická TiC fáze, vykazují hodnoty koeficientu tření mezi 0,2 a 0,3. Je třeba však dodat, že hodnoty mezi 0,2 a 0,3 nejsou mezi keramickými materiály nikterak vysoké. Koeficienty tření nitridových nebo oxidových vrstev jsou často vyšší než 0,6.

U všech nadeponovaných vrstev byl změřen průběh koeficientu tření v závislosti na ujeté dráze a rychlost otěru. Hodnoty ustáleného koeficientu tření a rychlosti otěru pro jednotlivé vrstvy jsou shrnuty v tabulce 5.1. Vývoj koeficientu tření s rostoucím množstvím titanu ve vrstvě je zobrazen na obrázku 5.10a. Vrstvy rozděljuje prudký nárůst koeficientu tření mezi koncentracemi Ti 30 a 40 at. %. Toto zvýšení souvisí se změnou struktury. Z amorfních vrstev se stávají nanokrystalické nebo polykrystalické vrstvy, ve kterých převládá kubická fáze TiC. Tato fáze nevykazuje lubrikační schopnosti. Koeficient tření amorfních vrstev s koncentrací titanu menší než 30 at. % se pohybuje mezi hodnotami 0,08 a 0,15. Nejnižší hodnoty koeficientu tření vykazují vrstvy s koncentracemi mezi 10 a 20 at. %. Podobné chování bylo pozorováno i dalšími autory pro systémy Ti-C [55], Ta-C, W-C, Zr-C [57]. Změna struktury vrstev z amorfni na polykrystalickou vede ke zvýšení koeficientu tření až na hodnoty vyšší než 0,3. Další nárůst množství titanu ve vrstvě ovšem vede k poklesu koeficientu tření. Koeficient tření tedy nezávisí pouze na množství lubrikační fáze a-C, ale i na dalších parametrech vrstvy. Na obrázku 5.10b je zobrazen vývoj rychlosti otěru s rostoucím množstvím titanu ve vrstvě. Rychlost otěru amorfních Ti-C vrstev se zvyšuje s rostoucím množstvím přidaného kovu z 10^{-7} mm³/Nm přibližně na čtyřnásobek. Následující



Obr. 5.10: Závislost a) koeficientu tření a b) rychlosti otěru Ti-C vrstev na množství titanu ve vrstvě a výbojovém proudu. Jednotlivé křivky zobrazují vývoj pro vrstvy připravené při určitém výbojovém proudu.

zvýšení množství titanu ve vrstvě nad 40 at. % a tím spojená krystalizace vrstev vede k nárůstu k až o jeden řád. Přítomnost lubrikační a-C fáze je klíčová, pro udržení dobrých tribologických vlastností Ti-C vrstev.

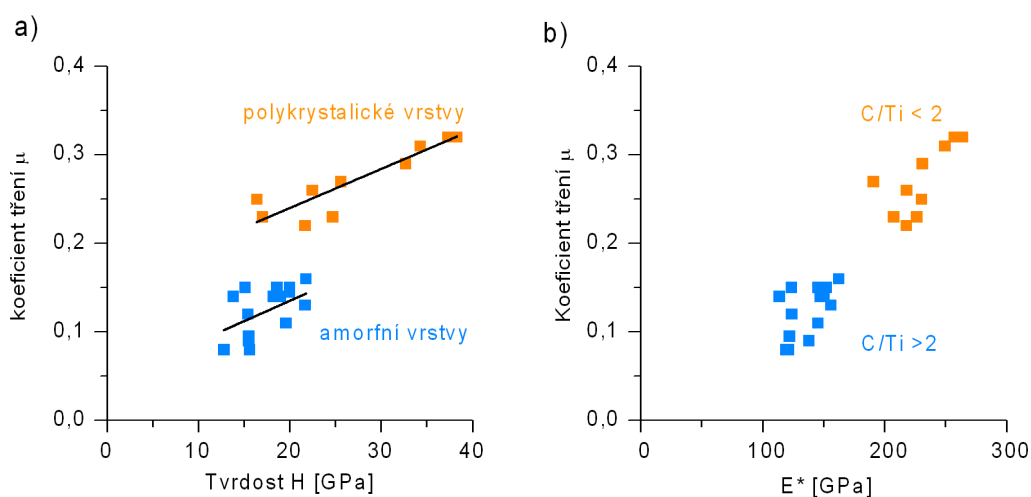
5.1.6 Vztah mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi Ti-C vrstev

Množstvím amorfního uhlíku ve vrstvě, který působí jako lubrikační fáze, nelze vysvětlit všechny změny v tribologickém chování systému Ti-C. U amorfních vrstev dochází při nízkých koncentracích ke snižování tření s rostoucím obsahem Ti. U krystalických vrstev dochází se zvyšováním koncentrace Ti ve vrstvě ke snížení tření i otěru. Jednou z dalších možností, jak tyto jevy objasnit, je zahrnout vliv mechanických vlastností. Autoři několika publikovaných prací ukázali, že optimalizace mechanických a elasticko-plastických vlastností vrstvy může zlepšit její tribologické chování [74 - 76]. Tato kapitola je tedy věnována vztahu mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi Ti-C vrstev.

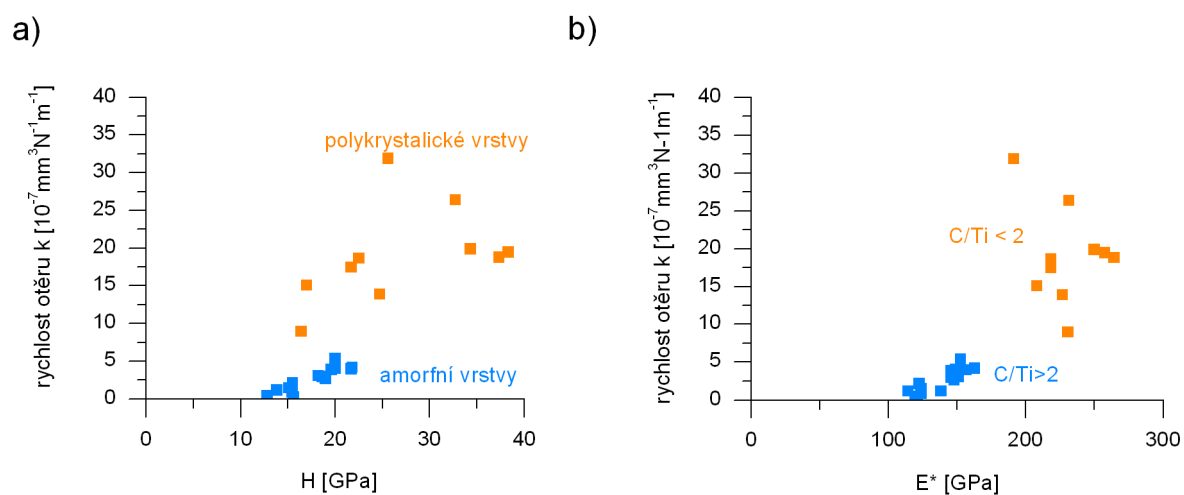
Obrázek 5.11 a zobrazuje závislost koeficientu tření na mechanických vlastnostech vrstvy. Na obrázku jsou hodnoty barevně rozděleny do dvou skupin podle struktury a poměru C/Ti. Amorfní vrstvy s poměrem $C/Ti > 2$ (modrá) vykazují výrazně lepší tribologické vlastnosti než krystalické vrstvy (oranžová) s $C/Ti < 2$. Tento skok je způsoben snížením lubrikačních vlastností vrstvy při změně z amorfní na krystalickou, viz předchozí kapitola. Nicméně, pro obě skupiny vrstev je charakteristický růst koeficientu tření se zvyšující se tvrdostí H . Na obr. 5.11b je zobrazena závislost koeficientu tření na modifikovaném Youngově modulu E^* . Z obrázku je patrné, že koeficient tření v systému Ti-C roste s rostoucím E^* , zatímco dvě vrstvy se stejnou tvrdostí (ale s různou fázovou strukturou) mohou vykazovat rozdílné hodnoty koeficientu tření. Modifikovaný Youngův modul E^* je tedy vhodnější pro hodnocení tribologických vlastností vrstev v systému Ti-C. Ze srovnání závislosti koeficientu tření na H , resp. E^* lze určit, že klíčový vliv na koeficient tření mají elastické vlastnosti vrstvy, které jsou určeny chemickými vazbami v materiálu. Jako u koeficientu tření byla studována i závislost rychlosti otěru na H a E^* . Tyto závislosti jsou zobrazeny na obr. 5.12. U amorfních vrstev rychlost otěru roste s rostoucím H a E^* , v souladu s rostoucím koeficientem tření.

Vrstvy s H v rozsahu od ~14 do ~20 GPa a E^* v rozsahu od ~110 do ~150 GPa, vykazují nízké μ (~0.09 až ~0.15) a k ((~1 až ~4) $\times 10^{-7}$ mm³/Nm)). Tyto hodnoty E^* a H ukazují na optimální rozsahy parametrů H^3/E^{*2} od ~0.15 až ~0.35 a H/E^* od ~0.11 do ~0.13,

viz tabulka 5.1. Nedávno bylo ukázáno [77], že TiAlC nanokompozitní vrstvy s $\mu \approx 0.1$ vykazují $H^3/E^{*2}=0.23$ (ležící v rozsahu, jenž jsme našli pro amorfni a nanokrystalické Ti-C vrstvy), zatímco TiC vrstvy s vyšším μ (0.22) vykazují vyšší poměr $H^3/E^{*2}=0.54$. Tento výsledek je v dobrém souladu s našim nálezem, že existuje optimální rozsah H^3/E^{*2} , při kterém může být dosaženo nejnižších hodnot μ a k . Dále je třeba poznamenat, že otěruvzdorné vrstvy, jejichž H^3/E^{*2} leží v tomto intervalu vykazují nejlepší odolnost proti erozi, jak bylo ukázáno na vrstvách Ti-Si-C-N s $H^3/E^{*2}=0,216$ [78]. Obvykle, otěruvzdorné vrstvy v literatuře jsou charakterizovány nízkým poměrem $H/E^* < 0,1$. To znamená, že tyto vrstvy mohou být optimalizovány k dosažení nižší hodnoty μ a k , pokud hodnota E^* je snížena a poměr H^3/E^{*2} zvýšen. Zvyšování H^3/E^{*2} nad ~ 0.35 již nevede k dalšímu snižování μ a k kvůli výrazným změnám ve struktuře vrstvy, viz tabulka 5.1. Jsme přesvědčeni, že vylepšené pružné chování vrstev způsobené nízkou hodnotou modifikovaného Youngova modulu a vyznačující se poměrem $H^3/E^{*2} \approx 0,25$, je ta správná cesta ve vývoji nové pokročilé samomazné vrstvy, odolné proti opotřebení a erozi.



Obr. 5.11: Závislost koeficientu tření na a) tvrdosti H a b) modifikovaném Youngově modulu E^* . Vrstvy jsou rozlišeny podle fázového složení na amorfni s poměrem $C/Ti > 2$ (modrá) a polykrytalické s poměrem $C/Ti < 2$ (oranžová).



Obr. 5.12: Závislost rychlosti otěru k na a) tvrdosti H a b) redukovaném Youngově modulu E^* . Vrstvy jsou rozlišeny podle fázového složení na amorfnní s poměrem $C/Ti > 2$ (modrá) a polykrystalické s poměrem $C/Ti < 2$ (oranžová).

5.2 Vliv parametrů tribologického testu na tření a otěr

Koeficient tření μ a rychlost otěru k , dvě základní veličiny charakterizující tribologické chování materiálu, nejsou vlastností samotné vrstvy. Zásadní vliv na naměřené hodnoty mají i podmínky, při kterých je měření prováděno. Nicméně, tribologické vrstvy se používají v širokém spektru aplikací, a proto i různí autoři provádějí tribologické experimenty za různých podmínek. Tím jsou samozřejmě ovlivněny i samotné hodnoty μ a k . Výsledky testu záleží na vlastnostech protipovrchu, který při testu použijeme, na jeho zatížení, na okolní vlhkosti, atp. Autoři, kteří se tribologickými vlastnostmi tenkých vrstev zabývají, nejčastěji využívají pro měření tření protipovrchy z oceli, karbidu wolframu nebo korundu. Zatížení L se často pohybuje v rozmezí 0,5 a 5N.

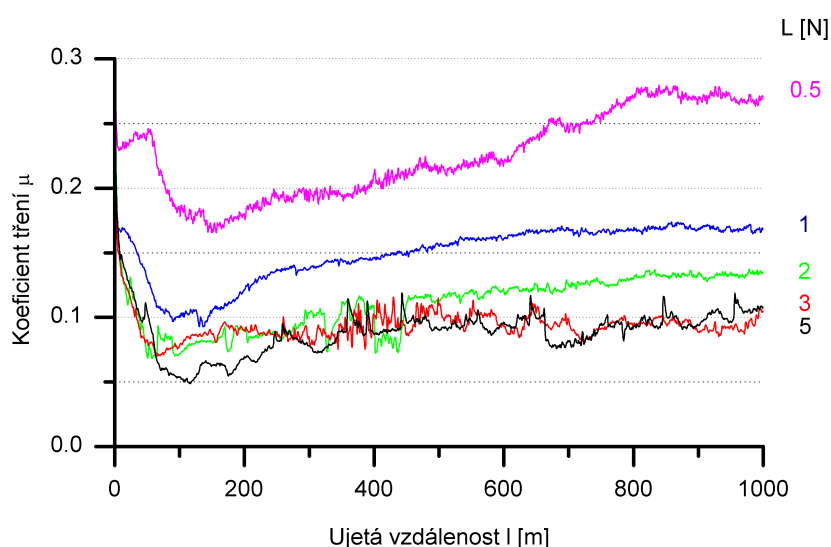
Tribologická měření v této práci až na výjimky byla provedena za stejných podmínek, neboť hlavním cílem bylo zkoumat vliv vrstev samotných. Nicméně, znát vliv parametrů na výsledné hodnoty μ a k , může být užitečné např. pro srovnání s ostatními autory. V následující kapitole jsou diskutovány vliv zátěže a materiálu použité kuličky na výsledné hodnoty koeficientu tření a otěru.

5.2.1 Vliv zatížení na koeficient tření a rychlost otěru

Zatížení při tribologickém testu se může pohybovat v širokém rozmezí od μN při nanotribologii až po kN. Nanotribologie je obor, který se zabývá třením na atomové úrovni (např. AFM). V této kapitole jsou diskutovány hodnoty μ a k získané při zatížení kuličky v rozmezí od 0,5N do 5N. Hodnoty koeficientu tření v kapitole 5.1 byly získány při zatížení $L=2\text{N}$. Detailní popis průběhu tribologického testu naleznete v kapitole 4.3.4. Pro následující měření byly nadeponovány vrstvy na Si (100) substrát o rozměrech $30 \times 30 \times 0.381 \text{ mm}^3$, aby všechny testy mohly být provedeny na jedné vrstvě. Substráty nebyly vyhřívány a vzdálenost mezi terčem a substrátem byla $d_{t-s}=60\text{mm}$. Parametry vrstev a depozičního procesu jsou shrnuty v tabulce 5.3. Uhlíková vrstva obsahující měď (Cu-C) byla nadeponována z grafitového terče s Cu kroužkem o vnitřním průměru 94 mm. Vrstvám Cu-C byla věnována předchozí práce na našem pracovišti [51] a výsledky získané na Cu-C vrstvách jsou zařazeny pouze do této kapitoly z důvodu potvrzení získané závislosti. Koncentrace přidaných kovů je menší než 0,5at% a jejich vliv tedy zanedbatelný.

Tabulka 5.3: Depoziční parametry a vlastnosti vrstev určených pro zkoumání vlivu zatížení na tribologické chování vrstev: výbojový proud I_d , výbojové napětí U_d , potenciál substrátu U_s , tloušťka vrstvy h , depoziční rychlost a_d , tvrdost H , modifikovaný youngův modul E^* , elastická vratnost η a koncentrace přidaného kovu Me .

	I_d [A]	U_d [V]	U_s	h [nm]	a_d [nm/min]	H_{30mN} [Gpa]	E^*_{30mN} [GPa]	η [%]	Me [at.%]
Ti-C	0,5	570	U_{fl}	2500	14	13,8	121	66,5	0,3
Cu-C	0,5	600	U_{fl}	2800	18	16,6	137	68,6	0,2



Obr. 5.13: Vývoj koeficientu tření s ujetou vzdáleností při tribologickém testu na amorfni uhlíkové vrstvě s 0,3 at.% titanu. Měření bylo provedeno při pěti různých zatíženích WC kuličky v rozmezí 0,5 - 5 N. Koeficient tření se snižuje při zvyšujícím se zatížení kuličky.

Na obr. 5.13 je zobrazen průběh koeficientu tření Ti-C vrstvy v závislosti na ujeté vzdálenosti při různém zatížení WC kuličky. Křivky, které zobrazují vývoj koeficientu tření, mají charakteristický tvar. V první fázi dochází k poklesu tření, které lze vysvětlit následujícími procesy. Povrch vrstvy i kuličky je před testem kontaminován nečistotami, které zvyšují tření. Dále, při prvním kontaktu kuličky s vrstvou dochází vlivem obrovského tlaku k deformaci vrstvy a použité kuličky a v místě kontaktu mezi povrchy zůstanou úlomky.

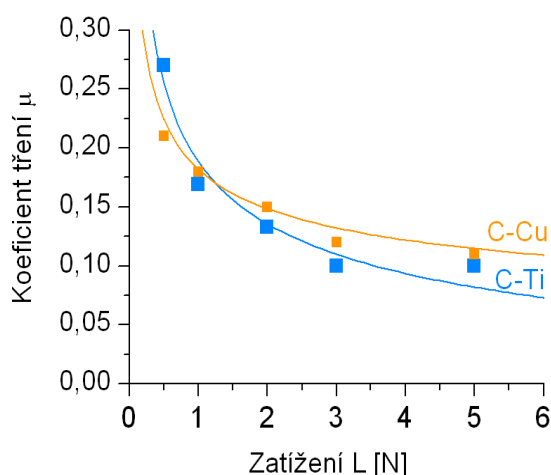
Nečistoty i úlomky se z dráhy postupně odstraňují a koeficient tření se snižuje. Mezi 50 až 150m je dosaženo minimální hodnoty μ .

V dalším průběhu testu začne koeficient tření růst. Tento růst je pravděpodobně způsoben zvětšováním reálné kontaktní plochy. Při prvním dotyku kuličky s vrstvou závisí kontaktní plocha na tvrdosti materiálů. Během tribologického testu dochází postupně k obrušování kuličky i vrstvy a k rozšiřování tribologické dráhy. Kontaktní plocha může být větší než odpovídá poměru F_n/H , viz kapitola 2.2.2. Jestliže se kontaktní plocha zvyšuje, vede to při stálé smykové pevnosti k vyšším hodnotám třecí síly, viz vztah (2.3). Tlak v kontaktu mezi kuličkou a vrstvou se s ujetou vzdáleností snižuje.

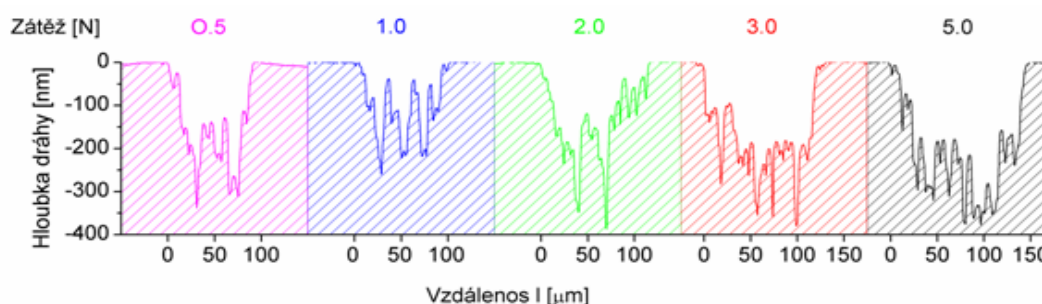
Pro vysvětlení poklesu tření využijeme model založený na Hertzovu kontaktu koule na rovné ploše, který byl využit pro popsání tribologického chování MoS_2 [79]. Předpokladem pro použití modelu je fakt, že dominantním jevem při kluzu je smyk ploch. Koeficient tření je pak charakterizován následující rovnicí:

$$\mu = \tau \pi \left(\frac{3r}{4E} \right)^{(2/3)} L^{(-1/3)} + \alpha \quad (5.2)$$

kde E je elastický modul systému zahrnující kuličku a podložku, r je poloměr kuličky, L je zatížení kuličky. Tato rovnice předpokládá, že tření je řízeno dvěma nezávislými faktory: mechanickými kontaktními podmínkami a lubrikačními vlastnostmi vrstvy. Koeficient τ vyjadřuje pevnost ve smyku povrchové lubrikační vrstvy a α je limitní velikost tření, kdy zatížení je velmi vysoké. Pokud použijeme metodu nejmenších čtverců, získáme z velikostí naměřených hodnot tření následující hodnoty koeficientů $\tau_{\text{Ti}} = 0,5 \text{ GPa}$, $\alpha_{\text{Ti}} = -0,07$, $\tau_{\text{Cu}} = 0,3 \text{ GPa}$ a $\alpha_{\text{Cu}} = 0,02a$. Index Ti nebo Cu označuje vrstvu Ti-C, resp. Cu-C. Model předpokládá konstantní hodnotu τ_0 . U uhlíkových vrstev ovšem dochází při vyšších hodnotách zatížení ke snazší grafitizaci povrchu a tím může dojít snížení smykové pevnosti τ_0 . Naměřená data přibližně odpovídají modelu (obr. 5.14), ale přesnější určení závislosti na zatížení kuličky by vyžadovalo podrobnější výzkum.



Obr. 5.14: Naměřené hodnoty koeficientu tření a vývoj koeficientu tření podle modelu (5.2). Hodnoty koeficientů $\tau_{Ti} = 0,5$ GPa, $\alpha_{Ti} = -0,07$, $\tau_{Cu} = 0,3$ GPa a $\alpha_{Cu} = 0,02$ byly získány metodou nejmenších čtverců.



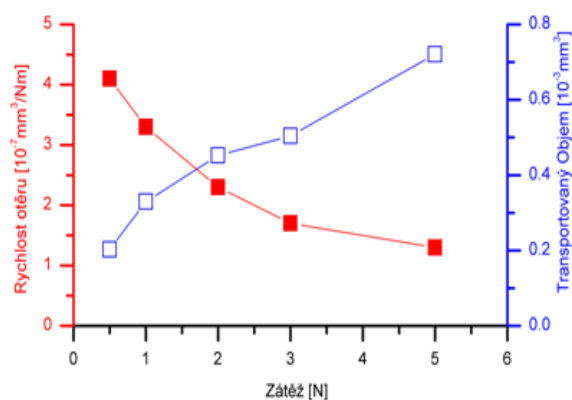
Obr. 5.15: Profily tribologických drah na povrchu vrstvy naměřené profilometrem, které vznikly během tribologického testu při zatíženích WC kuličky v rozsahu 0,5 až 5 N. Levý okraj tribologické dráhy je umístěn ve vzdálenosti 0.

Po ukončení testu, byly změřeny profily tribologických drah, ze kterých lze vypočítat rychlost otěru. Profily drah získané pro jednotlivá zatížení znázorňuje obrázek 5.15. Je patrné, že při vyšším zatížení WC kuličky při testu se hloubka i šířka stopy zvětšuje a tedy i celkový objem vydřené stopy zvyšuje. Rychlost otěru ovšem vykazuje podobný průběh jako koeficient tření, viz obr. 5.16. Rychlost otěru vyjadřuje objem odstraněného materiálu vyděleného zatížením kuličky L a ujetou vzdáleností l . Koeficient tření je poměr mezi zátěží (normálovým zatížením) a třecí silou. Přestože koeficient tření klesá, tečná síla v místě kontaktu roste. Vyšší

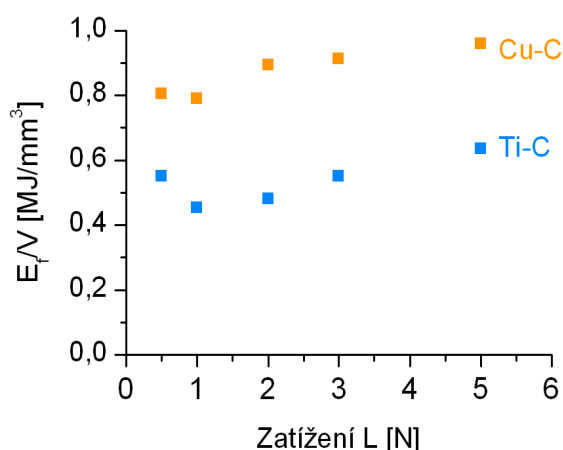
zatížení vrstvy v místě kontaktu tedy vede k většímu namáhání a většímu objemu tribologické stopy. Celkový objem stopy se zvětšuje ovšem pomaleji, než se zvyšuje zatížení kuličky, což je následek snižujícího se koeficientu tření. Abychom mohli posoudit vliv koeficientu tření na otěr, využijeme jednoduchý vztah:

$$E_f = L \int_0^{1000m} \mu dl \quad (5.3.)$$

Hodnota E_f udává celkovou práci dodanou do vrstvy následkem působení tečné síly μL na dráze l . Pokud tuto hodnotu vydělíme celkovým objemem tribologické dráhy, získáme hodnotu energie, potřebné k odstranění 1 mm^3 materiálu vrstvy E_f/V . Tato závislost je zobrazena na obr. 5.17. Poměr E_f/V se s rostoucím zatížením kuličky mění jen velmi málo. Mohl by být využíván pro srovnání a charakterizaci otěrových vlastností vrstev při různých hodnotách zatížení a koeficientu tření.

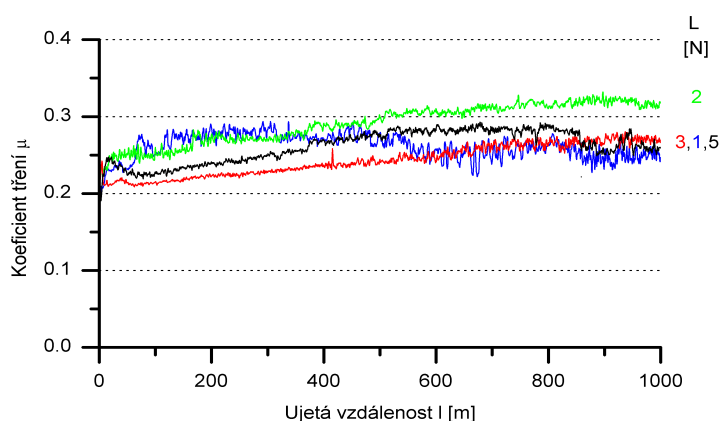


Obr. 5.16: Vývoj rychlosti otěru (červená) a celkového objemu transportovaného materiálu (modrá) z povrchu vrstvy Ti-C s rostoucím zatížením WC kuličky.



Obr. 5.17: Energie dodávaná do povrchových částí vrstvy v důsledku tření vztažená k 1 mm³ odstraněného materiálu vrstvy. Hodnoty byly vypočítány z výsledku testů na vrstvách s přidanými kovy Ti (modrá) a Cu (oranžová). Koncentrace přidaných kovů byly nižší než 0,5 at. %. Vlastnosti a depoziční parametrů vrstev jsou shrnuty v tabulce 5.3.

Závislost koeficientu tření na zatížení kuličky byla proměřena i na krystalické vrstvě TiC. Výsledky testu jsou zobrazeny na obrázku 5.18. Koeficient tření mezi WC kuličkou a TiC vrstvou neklesá se zvyšující se zátěží, jak bylo pozorováno pro amorfni Ti-C vrstvy. Vývoj tření s ujetou vzdáleností nevykazuje minimum, charakteristické pro amorfni uhlíkové vrstvy.

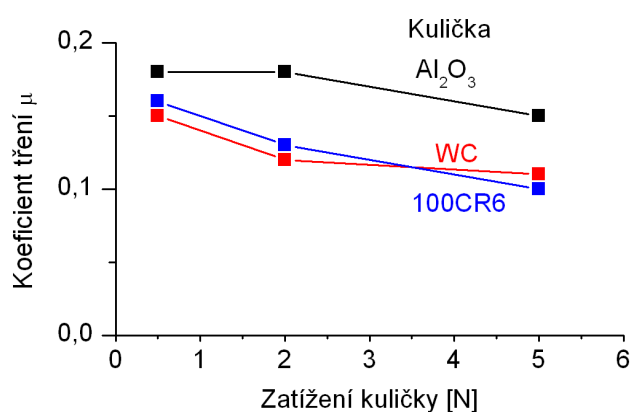


Obr. 5.18: Vývoj koeficientu tření s ujetou vzdáleností při tribologickém testu na polykrystalické Ti-C vrstvě s 44 at.% titanu. Měření bylo provedeno pro čtyři různá zatížení WC kuličky v rozmezí 1 až 5 N. Koeficient tření nezávisí na zatížení L .

Důležitým zjištěním této kapitoly je, že koeficient tření amorfních uhlíkových vrstev s nízkým množstvím přidaného kovu klesá s rostoucím zatížením kuličky. Pokud ve vrstvě ovšem převládá polykrystalická struktura TiC, je velikost koeficientu tření nezávislá na zvoleném zatížení kuličky. U vrstev TiC není dominantním jevem při tření skluz ploch jako v případě uhlíkových nebo MoS₂ vrstev, který je podmínkou pro snížení koeficientu tření podle Hertzova modelu. Vývoj μ s ujetou vzdáleností u krystalických TiC vrstev nevykazuje minimum, které je charakteristické pro všechny testované amorfni uhlíkové vrstvy.

5.2.2 Vliv materiálu kuličky na koeficient tření

Následující experiment je zaměřen na srovnání koeficientu tření při použití kuliček třech různých materiálů. Měření tření bylo provedeno oproti kuličkám z Al₂O₃, WC a ložiskové oceli (100Cr6). Jedná se o nejčastěji používané materiály při tribologických testech. Experiment byl proveden na vrstvě, která byla amorfni a obsahovala přibližně 10 at. % Ti. Kuličky byly při jednotlivých testech zatíženy silou 0,5, 2 a 5N. Hodnoty koeficientu tření pro jednotlivé kuličky jsou zobrazeny na obr. 5.19. Hodnoty, zaznamenané v grafu, odpovídají ustáleným hodnotám na konci testu, tedy po ujetí 1km. Koeficienty tření, získané za použití WC a 100Cr6 kuličky, jsou srovnatelné. Klesají se zvyšující se zatěžovací silou, jak bylo ukázáno již v předchozí kapitole. Koeficient tření, dosažený při použití kuličky z Al₂O₃ je vyšší v při všech hodnotách zatížení.

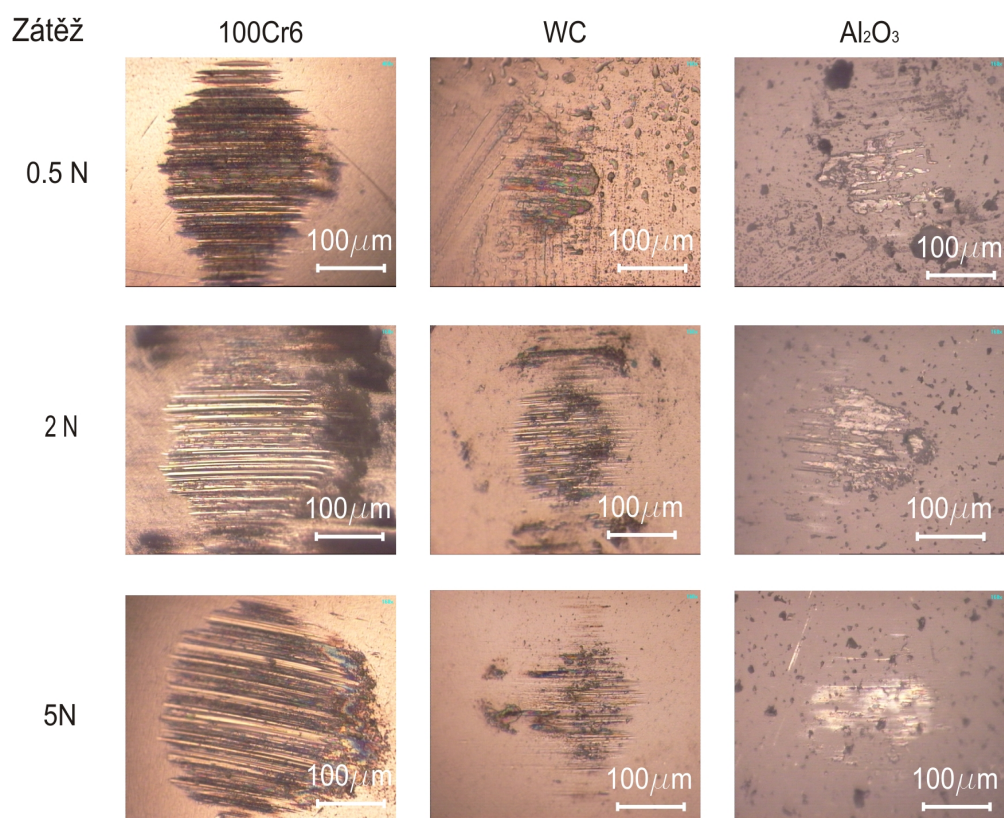


Obr. 5.19: Srovnání hodnot koeficientu tření při použití kuliček třech nejčastěji používaných materiálů: Al₂O₃ (černá), WC (červená) a ložiskové oceli 100Cr6 (modrá). Měření bylo provedeno pro tři různá zatížení 0,5, 2 a 5N na amorfni uhlíkové vrstvě s 10 at. % Ti.

Po každém testu byl pořízen obrázek kontaktní plochy kuličky. Všechny jsou zobrazeny na obrázku 5.19. Velikost odřené plochy je největší u ocelových kuliček. Nejméně poškozená je kulička z Al_2O_3 . To souvisí s nižší tvrdostí 100Cr6 oceli (~12 GPa) oproti WC a Al_2O_3 (> 20 GPa). Kuličky z WC a z oceli jsou na kontaktní ploše a v jejím blízkém okolí pokryty částečně zbytky vrstvy. To je pravděpodobná příčina nižšího koeficientu tření při použití kuliček z WC a 100Cr6 materiálu. Lubrikační materiál je v tomto případě uchycen i na kuličce. Hodnoty koeficientu tření rychlosti otěru jsou shrnuty v tabulce 5.4. Rychlost otěru pro zatížení $L = 0,5\text{N}$ nemohla být určena. Nejnižší hodnoty rychlosti otěru byly naměřeny při použití kuličky z ložiskové oceli, což je pravděpodobně způsobeno nízkou tvrdostí materiálu, která je přibližně stejná jako tvrdost vrstvy. Při tření dochází ve větší míře k deformaci použité kuličky.

Tabulka 5.4. Hodnoty koeficientu tření a rychlosti otěru na amorfni uhlíkové vrstvě s obsahem Ti 10 at. % při použití kuličky z materiálů WC, Al_2O_3 a oceli 100CR6.

L [N]	WC		Al_2O_3		100Cr6	
	μ	k [$10^{-7}\text{mm}^3/\text{Nm}$]	μ	k [$10^{-7}\text{mm}^3/\text{Nm}$]	μ	k [$10^{-7}\text{mm}^3/\text{Nm}$]
0,5	0,15	-	0,19	-	0,18	-
2	0,12	2,4	0,18	2,4	0,13	1,2
5	0,11	1,3	0,15	2,1	0,1	1,1



Obr. 5.20: Stopy na povrchu kuličky po tribologickém testu. V sloupcích jsou fotografie kuliček z jednoho materiálu. Jednotlivé řádky odpovídají stejnému zatížení během tribologického testu. Fotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu, který je součástí systému pro měření mikrotvrdomosti. Nejvyšší opotřebení vykazuje ocelová kulička. Korundová kulička není pokryta materiálem vrstvy, což je pravděpodobná příčina vyšších hodnot koeficientu tření.

5.3 Tenké uhlíkové vrstvy s přidaným molybdenem

Studiu tření a otěru vrstev na bázi Ti-C je věnováno mnoho prací, tribologické chování vrstev s přidaným molybdenem (Mo-C) zůstalo stranou zájmu tribologů. Molybden byl vybrán, protože sloučeniny s molybdenem (oxid, disulfid, nitrid) jsou pro tribologii zajímavé a s uhlíkem tvoří molybden karbidy s hexagonální krystalovou mřížkou, viz tabulka 5.6. Následující kapitola je zaměřena na zjištění vztahů mezi chemickým složením, strukturou a mechanickými a tribologickými vlastnostmi Mo-C vrstev. Cílem je ověřit zákonitosti, které byly získány u Ti-C vrstev na dalším systému.

Mo-C vrstvy byly nereaktivně naprašovány v argonové atmosféře ze skládaného Mo/C terče. Množství molybdenu ve vrstvě bylo řízeno vnitřním průměrem molybdenové masky, která byla společně s grafitovým terčem připevněna k nevyváženému magnetronu. K zapálení výboje byl použit stejnosměrný proudový zdroj s maximálním možným výkonem 5kW. Vrstvy o tloušťce $h \approx 3 \mu\text{m}$ byly deponovány na nevyhříváné Si (100) substráty při výbojových proudech 0,5 a 1A a parciálním tlaku argonu $p_{\text{Ar}} = 1\text{Pa}$. Vzdálenost mezi terčem a substrátem byla nastavena na $U_{s-t} = 60\text{mm}$. Držák substrátu byl galvanicky oddělen od komory a substrát byl tedy v průběhu depozice na plovoucím potenciálu.

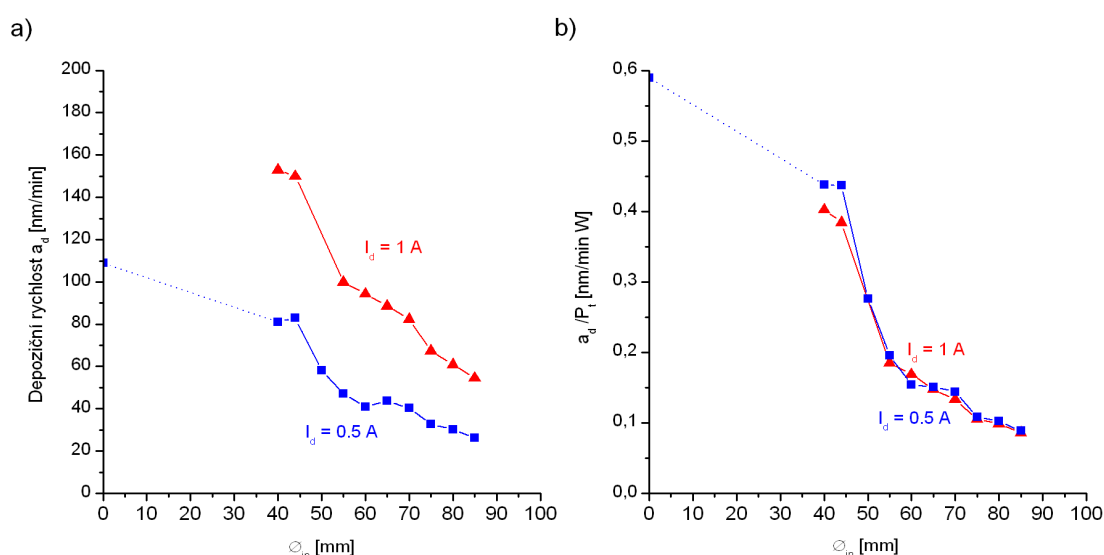
5.3.1 Depoziční parametry a chemické složení

Depoziční rychlost je klíčová z hlediska možného využití vrstev a současně ovlivňuje výsledné vlastnosti vrstev. Na obrázku 5.21a je zobrazena závislost depoziční rychlosti na velikosti vnitřního průměru molybdenové masky. Depoziční rychlost vrstev, připravených při výbojovém proudu $I_d = 0,5\text{ A}$ a při použití Mo kroužku o vnitřním průměru $\varnothing_{in} = 85\text{mm}$. S klesajícím \varnothing_{in} a_d roste až na hodnoty $a_d = 81\text{nm/min}$ při $\varnothing_{in} = 40\text{mm}$. Příčinou je vyšší koeficient rozprašování molybdenu oproti koeficientu rozprašování uhlíku ($\gamma_{\text{Mo}} = 0,9$, $\gamma_{\text{C}} = 0,2$ [68]). Čistě molybdenová vrstva byla deponována rychlostí $a_d = 109\text{ nm/min}$ z Mo plechu. Hodnoty a_D při dvojnásobném proudu $I_D = 1\text{A}$ jsou přibližně dvojnásobné. Zdvojnásobení výbojového proudu odpovídá dvakrát větší hustotě iontů dopadající na terč. Výsledkem je dvojnásobný tok rozprašených částic a tedy i dvakrát vyšší depoziční rychlost.

Závislost depoziční rychlosti při výbojovém proudu 0,5A není v celém rozsahu monotónní. Zvýšení plochy terče zakryté molybdenem způsobuje i pokles depoziční rychlosti. To lze vysvětlit snižováním výbojové napětí s klesajícím vnitřním průměrem Mo plechu. Jednotlivé hodnoty naměřené během depozice jsou v tabulce 5.5. Zmenšování vnitřního

průměru masky mezi hodnotami $\varnothing_{in} = 65$ mm a $\varnothing_{in} = 44$ mm způsobuje postupný pokles výbojového napětí U_D . Toto nižší napětí při stálém proudu vede k nižším hodnotám výkonu, který je dodáván do terče. Pro magnetronové naprašování přibližně platí, že depoziční rychlost je úměrná výkonu dodávaného do terče

Abychom mohli lépe posoudit vliv Mo depoziční rychlost, byla depoziční rychlost vztažena k jednotkovému výkonu na terči, viz obr. 5.21b. Tato hodnota již roste v celém rozsahu a je stejná pro výbojové proudy $I_d = 0,5$ A a 1,0A. Podobně jako u výbojového napětí, dochází k největším změnám při změnách Mo masky mezi hodnotami vnitřního průměru $\varnothing_{in} = 65$ mm a $\varnothing_{in} = 44$. Tato oblast odpovídá situaci, kdy Mo maska zasahuje do oblasti erozivní zóny. Nad erozivní zónou je nejhustší plasma a v této oblasti je dodávána do terče většina výkonu. Proto jsou depoziční rychlost i depoziční podmínky v této oblasti na plochu Mo masky citlivé.



Obr. 5.21: Závislosti a) depoziční rychlosti a b) depoziční rychlosti vztažené k jednotkovému výkonu na terči Mo-C vrstev na změně vnitřního průměru molybdenové masky \varnothing_{in} . Vrstvy byly připraveny při výbojových proudech 0,5 A (modrá) a 1 A (červená).

5.3.2 Chemické složení Mo-C vrstev

Chemické složení vrstev bylo měřeno metodou XRF. Vzhledem k problémům, které se vyskytují při měření sloučenin těžkého a lehkého prvku, byla provedena ještě kalibrace metodou RBS. RBS odhalila přibližně 5 at. % kyslíku a 10 at. % vodíku ve vrstvách s amorfní maticí. Tyto prvky byly pravděpodobně absorbovány po vyjmutí z komory při

Tabulka 5.5: Souhrn depozičních parametrů a vlastností připravených vrstev: vnitřní průměr molybdenové masky \varnothing_{in} , poměr molybdenu a uhlíku ve vrstvě, množství Mo ve vrstvě, depoziční rychlost a_D , výbojové napětí U_D , mikropnutí s , mikrotvrdost H , modifikovaný Youngův modul E^* , elastická vratnost We , H^3/E^{*2} , H/E , koeficient tření μ , rychlost otěru vrstvy k v jednotkách [$10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$].

\varnothing_{in} [mm]	C/Mo	Mo [at. %]	a_D [nm/min]	U_D [V]	σ [G]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H^3/E^{*2} [GPa]	H/E^*	μ	k
Pa]												
$I_d = 0,5A$												
85	49	2	26.4	600	-0.8	13.5	101	74.7	0.24	0.134	0.07	1.3
80	32.3	3	30.1	590	-0.9	11.8	90.0	73.9	0.20	0.131	0.08	1.5
75	15.7	6	32.6	600	-0.8	14.3	116	70.5	0.22	0.123	0.08	1.5
70	9.0	10	40.3	560	-0.6	11.0	95	67.9	0.15	0.116	0.09	2.9
65	5.3	16	43.7	580	-0.9	11.9	106	65.6	0.15	0.112	0.10	9.7
60	2.5	28	40.8	530	-1.1	14.7	135	63.7	0.18	0.109	0,22*	18,4*
55	1.3	44	47	480	-0.8	22.7	204	65.8	0.28	0.111	-	-
50	0.7	57	58	420	-0.6	24.5	238	62.6	0.26	0.102	-	-
44	0.4	69	83	380	0.1	23.8	246	60.0	0.22	0.097	-	-
40	0.3	77	81	370	-0.8	16.2	181	54.1	0.13	0.090	-	-
0	0	100	109	370	0.2	15.9	213	48.1	0.09	0.075	-	-
$I_d = 1,0A$												
85	49	2	54	630	-0,4	13,4	100	75,8	0,24	0,13	0,06	1,1
80	32,3	3	61	620	-0,5	9,7	80	71,3	0,14	0,12	0,08	2,5
75	15,7	6	67	640	-1,2	15,8	126	72,6	0,25	0,13	0,07	0,2
70	8,1	11	83	620	-1,1	15,9	129	71,2	0,24	0,12	0,09	1,2
65	4,9	17	89	600	-0,1	15,7	127	71,8	0,24	0,12	0,16	10
60	2,3	28	94	560	-1,0	18,5	160	67,7	0,25	0,12	-	-
55	1,3	43	100	540	-1,0	21,6	182	68,7	0,30	0,12	-	-
44	0,5	67	150	390	0,5	24,6	237	62,2	0,26	0,10	-	-
40	0,3	76	153	380	-0,7	17,2	191	54,7	0,14	0,09	-	-

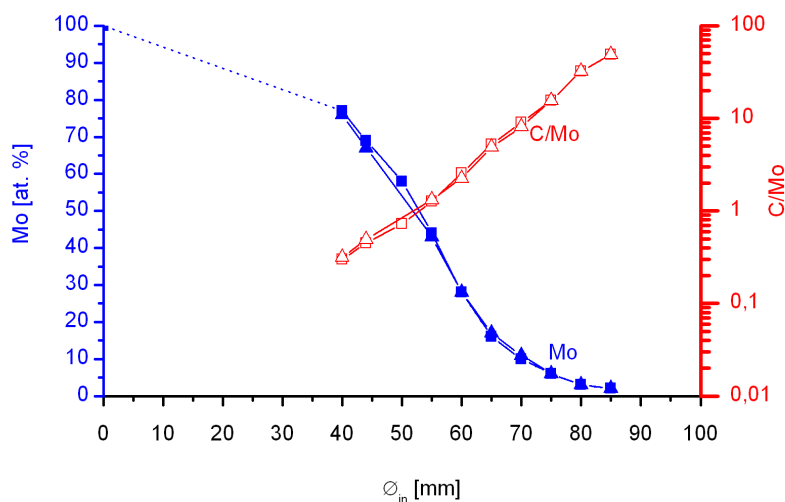
* Měření tribologického chování bylo provedeno se zatížením WC kuličky L = 1N. Při zatížení 2N vrstva po 300 metrech kulička pronikla do substrátu. Koeficient tření před proniknutím kuličky do substrátu byl $\mu \sim 0,4$.

kontaktu s atmosférou. Koncentrace jsou zahrnuty v koncentraci uhlíku, protože je nelze metodou XRF odlišit. U vrstev, v jejichž struktuře dominuje krystalická fáze, je koncentrace kyslíku menší než 2 at. %. Množství molybdenu ve vrstvách a poměr C/Mo jsou zobrazeny na obr. 5.22. Podobně, jako roste depoziční rychlost, roste i koncentrace Mo ve vrstvách s klesajícím vnitřním průměrem Mo plechu. Přírůstek Mo ve vrstvách můžeme rozdělit do třech oblastí podle toho, jak Mo plech zasahuje do erozivní zóny. Pokud je $\varnothing_{in} > 65$ mm, Mo plech do erozivní zóny nezasahuje a

koncentrace molybdenu roste pomalu. Pokud je $\varnothing_{in} < 40$ mm, Mo plech zakrývá celou oblast erozivní zóny a vrstva je převážně kovová. A pokud okraj masky zasahuje přímo do erozivní zóny, je koncentrace Mo velmi citlivá na \varnothing_{in} . Naměřené koncentrace Mo ve vrstvě jsou téměř stejné při hodnotách výbojových proudů $I_D = 0,5A$ a $1,0A$.

Změnou velikosti vnitřního průměru lze dobře a poměrně přesně řídit chemické

složení vrstev. Změna masky ovšem ovlivňuje i vlastnosti výboje a depoziční rychlost vrstev. V následujících kapitolách bude diskutován vliv změny chemického složení a depozičních parametrů na strukturu, mechanické vlastnosti a tribologické chování Mo-C vrstev.

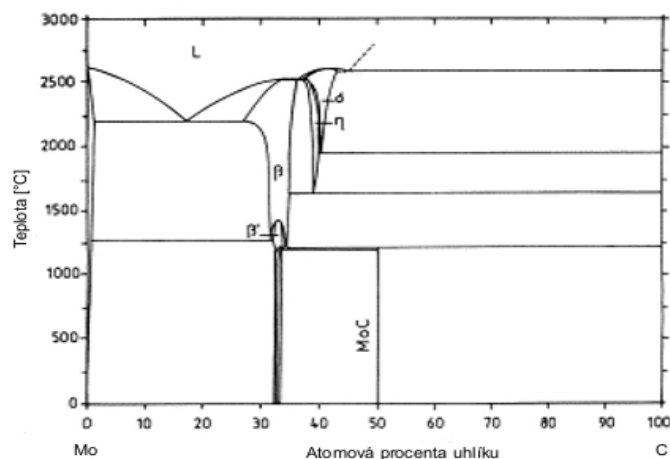


Obr. 5.22: Obsah molybdenu ve vrstvě (modrá) a C/Mo (červená) vrstev Mo-C v závislosti na průměru \varnothing_{in} použité molybdenové masky při proudech 0,5 (čtverce) a 1,0 A (trojúhelníky).

5.3.3 Struktura vrstev, fázové složení a povrchová morfologie

System Mo-C je oproti systému Ti-C složitější, jak je patrné z fázového diagramu na obrázku 5.23 a z tabulky 5.6. Zahrnuje množství stabilních i metastabilních fází. Např. hexagonální γ - fáze není ve skutečnosti stabilní, a proto nemůže být zahrnuta v rovnovážném fázovém diagramu [80].

Struktura vrstev Mo-C byla studována využitím rentgenové difrakce. Na obrázku 5.24 jsou zobrazeny difraktogramy vrstev o různých koncentracích molybdenu při výbojovém



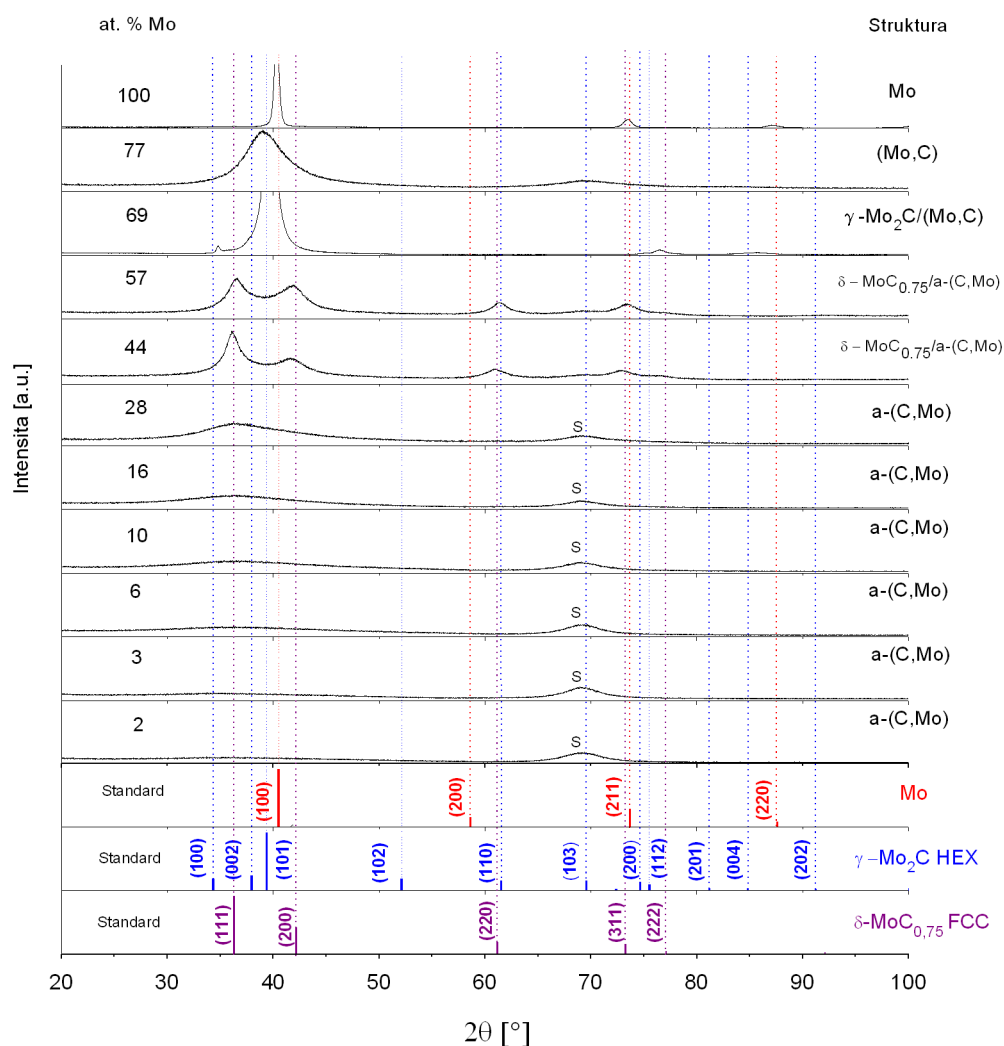
Obr. 5.23: Fázový diagram systému Mo-C [69]. Jednotlivé fáze včetně metastabilních a jejich krystalové struktury jsou shrnuty v tabulce 5.6.

Tabulka 5.6: Označení a struktura různých molybdenkarbidových fází.

Fáze	Struktura
β - Mo ₂ C	hexagonální
β' - Mo ₂ C	orthorhombická
η - MoC _{1-x}	hexagonální
δ - MoC _{1-x}	kubická
γ - MoC	hexagonální
γ' - MoC _{1-x}	hexagonální

proudu $I_D = 0,5A$. Podle očekávání dochází se změnou chemického složení vrstvy ve vrstvách Mo-C k výrazným změnám struktury. Vrstvy s obsahem Mo větším než ~ 40 at. % vykazují polykrystalickou strukturu. Fázové složení polykrystalických vrstev se postupně mění s rostoucím množstvím uhlíku od polykrystalické molybdenové fáze, která je na difraktogramu je dobře zřetelná, viz reflexe (100), (211) a (220). Pokud je ve vrstvě 23 at. % uhlíku, vzniká tuhý roztok uhlíku v molybdenu. Při dalším zvyšování koncentrace uhlíku ve vrstvách začne z tuhého roztoku (Mo,C) krystalizovat hexagonální γ fáze. Jestliže je koncentrace uhlíku v rozmezí 40 - 60 at. %, je vrstva tvořena nanokrystaly kubické δ fáze, které jsou uloženy v amorfni matrici. Stechiometrie δ -MoC_{0,75} byla odhadnuta na základě srovnání pozice získaných reflexí a mřížkového parametru MoC_{0,75} (4.281 Å) [80]. Struktura vrstev s obsahem molybdenu menším než 30 at.% je amorfni, nevykazuje žádné reflexe.

Vrstvy připravené při proudu $I_D = 1\text{A}$ vykazují stejnou strukturu. Slabá reflexe při úhlu $2\theta = 69^\circ$ je od Si (100) substrátu. Na obrázku je označena písmenem S a její intenzita se snižuje s rostoucí koncentrací Mo ve vrstvě.

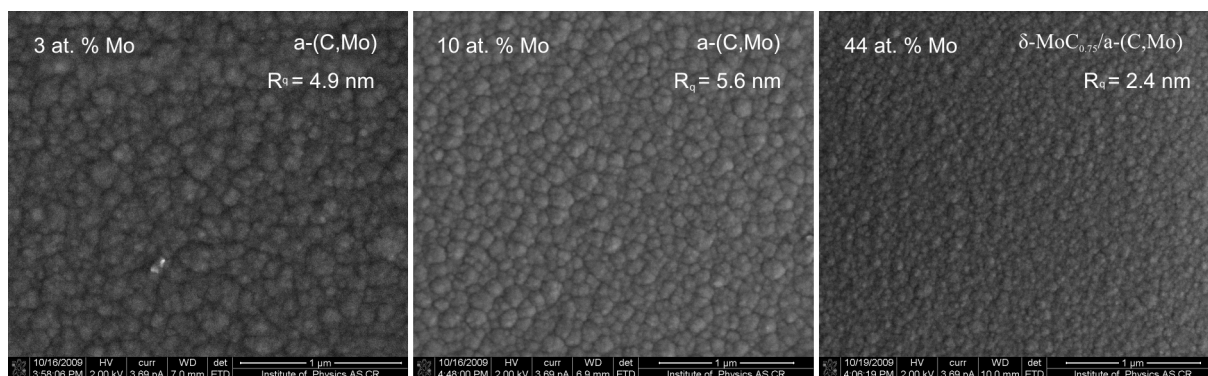


Obr. 5.24: Difraktogramy Mo-C vrstev připravených při výbojovém proudu 0,5A v závislosti na změně obsahu Mo ve vrstvě. Shora jsou zobrazeny difraktogramy s klesajícím obsahem Mo. Na pravé straně je popsána struktura vrstvy určená z difraktogramů. Pod difraktogramy jsou zobrazeny standardy pro jednotlivé krystalické fáze, které se ve vrstvách vyskytují. S označuje reflexi od Si substrátu, která je viditelná u a-(C,Mo) vrstev.

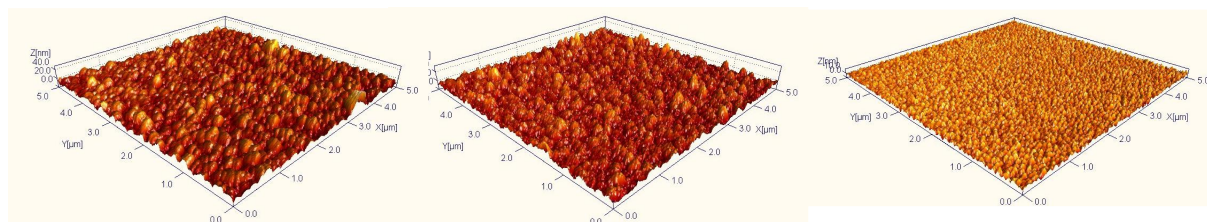
Na obrázku 5.25a je zobrazen rozvoj povrchové morfologie s rostoucím obsahem molybdenu ve vrstvě. Obrázky byly pořízeny pomocí elektronové skenovací mikroskopie. Vrstva, složená z $\delta\text{-MoC}_{0.75}$ nanozrn v matici a-(C,Mo), vykazuje menší povrchovou drsnost

ve srovnání s amorfními a-(C,Mo) vrstvami. Měření drsnosti vrstev bylo provedeno s využitím AFM na povrchové oblasti o velikosti 5x5 mikronů. Povrch měřených oblastí je na obr. 5.25b.

a)



b)

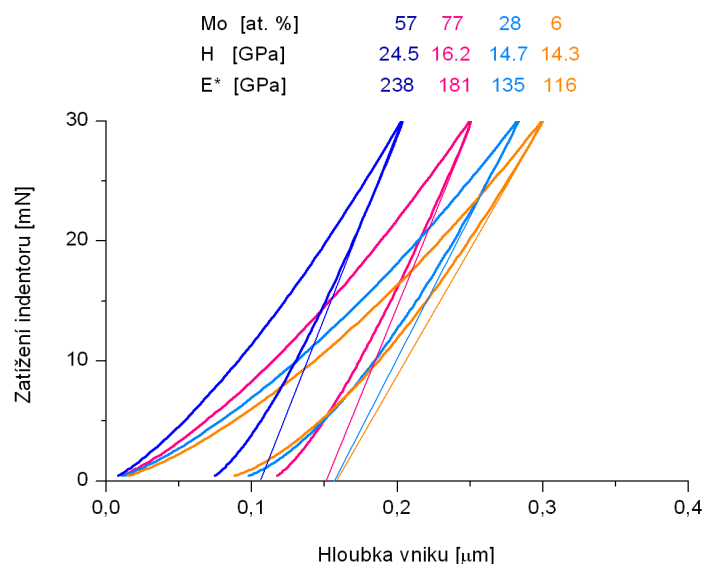


Obr. 5.25: a) rozvoj povrchové morfologie se změnou chemického složení vrstvy zobrazen s využitím SEM. b) drsnost povrchu Mo-C vrstev v závislosti na obsahu molybdenu ve vrstev měřená AFM na ploše 5x5 mikronů.

5.3.4 Mechanické vlastnosti Mo-C vrstev

Mechanické vlastnosti - tvrdost H , efektivní Youngův modul $E^* = E / (1 - \nu^2)$ a elastická vratnost η - jsou důležité parametry pro charakterizaci ochranných a tribologických vrstev; zde E je Youngův modul a ν je poissonova konstanta. Na obr. 5.26 jsou zobrazeny čtyři příklady změřených indentačních křivek. Vrstvy, jejichž indentační křivky jsou zobrazeny na obrázku, byly připraveny při výbojovém proudu $I_d = 0,5A$. Byly vybrány dvě amorfni vrstvy s různým obsahem Mo a dvě polykrystalické vrstvy s různým fázovým složením. Vysoké hodnoty tvrdosti H a redukovaného Youngova modulu E^* vrstvy s obsahem molybdenu 57 at. % jsou způsobeny krystalizací kubické δ fáze. Zbývající tři indentační křivky byly vybrány tak, aby hodnoty tvrdosti byly přibližně stejné. V tomto případě je zřetelný vliv změny E^* na

indentační křivku. Vrstvy s nízkým obsahem Mo vykazují nižší hodnoty E^* a jsou elastičtější. Přidávání Mo do vrstvy vede k růstu E^* a zároveň ke zhoršení elasticity. Hodnoty odečtené ze zatěžovacích křivek jsou shrnuty v tabulce 5.7.



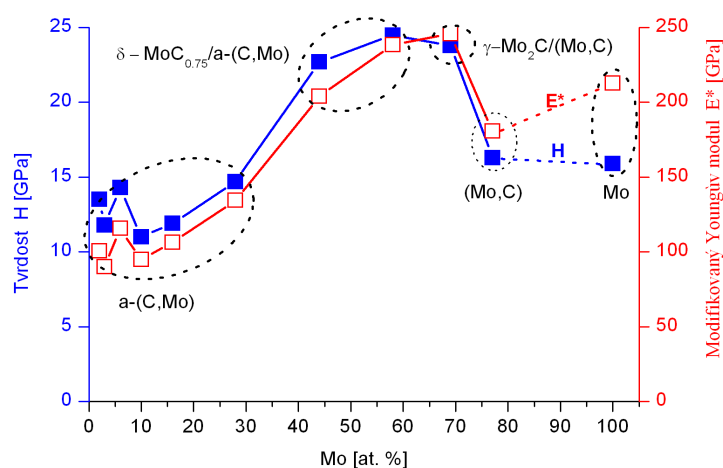
Obr. 5.26: Indentační křivky vrstev Mo-C s různým obsahem Mo. Vrstvy byly připraveny při výbojovém proudu 1A. Nad křivkami jsou zobrazeny hodnoty Mo ve vrstvě, tvrdosti H a redukovaného Youngova modulu E^* . U všech křivek je protažena lineární část, ze které se H a E^* odečítají.

Tabulka 5.7: Parametry získané ze zatěžovacích křivek na obrázku 5.26. Obsah Mo ve vrstvě, tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , celková hodnota práce W_{tot} , hodnota elastické práce W_{el} , hodnota plastické práce W_{pl} , elastická vratnost η .

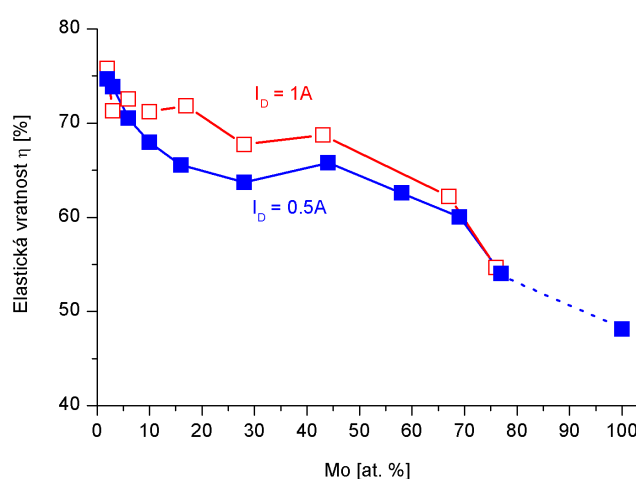
Mo [at. %]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_{tot} [nJ]	W_{el} [nJ]	W_{pl} [nJ]	η [%]
6	14,3	116	4,23	2,98	1,24	70,5
28	14,7	135	4,13	2,63	1,50	63,4
57	24,5	238	3,21	2,01	1,20	62,6
77	16,2	181	3,74	2,02	1,72	54,1

Hodnoty H a E^* vrstev, připravených při výbojovém proudu $I_d = 0,5A$, jsou vyneseny jako funkce obsahu Mo ve vrstvách Mo-C na obr. 5.27. Hodnoty H a E^* vrstev připravených při $I_d = 1A$, vykazují stejný průběh, viz tab 5.5. Je patrná silná závislost na fázovém složení

vrstvy. Hodnoty H a E^* amorfních $a\text{-(C,MO)}$ se pohybují v rozmezí 10-16 GPa. Nanokrystalické vrstvy obsahující fáze $\delta\text{-MoC}_{0.75}$ a $\gamma\text{-Mo}_2\text{C}$ jsou přibližně dvakrát tvrdší ($H \sim 24$ GPa). Tvrdost vrstev s obsahem molybdenu vyšším než 77 at. % je přibližně 17 GPa. Tento pokles oproti nižším koncentracím odpovídá fázovému složení vrstvy, která neobsahuje karbidickou fázi. Z obr. 5.26 je dále patrné, že s rostoucím množstvím molybdenu ve vrstvě klesá poměr H/E^* .



Obr. 5.27: Rozvoj a) tvrdosti H (modrá) a b) modifikovaného Youngova modulu E^* v se změnou obsahu molybdenu ve vrstvách Mo-C připravených při výbojovém proudu 0,5 A. V grafu jsou tečkovaně vyznačeny vrstvy se stejným fázovým složením.

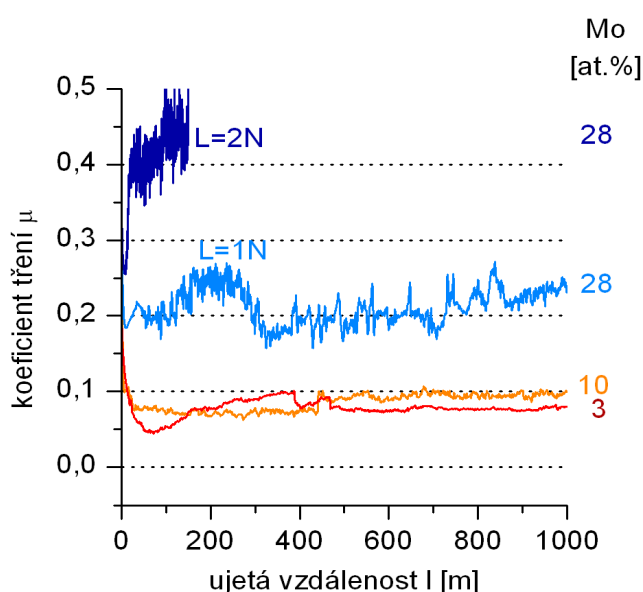


Obr. 5.28: Vývoj elastické vratnosti η vrstev Mo-C připravených při výbojovém proudu $I_d = 0,5$ a 1 A v závislosti na změně obsahu molybdenu ve vrstvách Mo-C.

Závislost elastické vratnosti η na obsahu molybdenu ve vrstvě nezávisí na fázovém složení vrstev, jak ukazuje obrázek 5.28. Klesá s rostoucím množstvím molybdenu ve vrstvě z 75% pro a-(C,Mo) až na méně než 50% pro molybdenovou vrstvu, což plně souhlasí s klesajícím poměrem H/E^* . Zvýšení výbojového proudu z 0,5 A na 1,0 A vede k mírnému zvýšení elastické vratnosti u vrstev s obsahem molybdenu mezi 10 a 70 at. %. Podobný trend byl pozorován i u vrstev Ti-C.

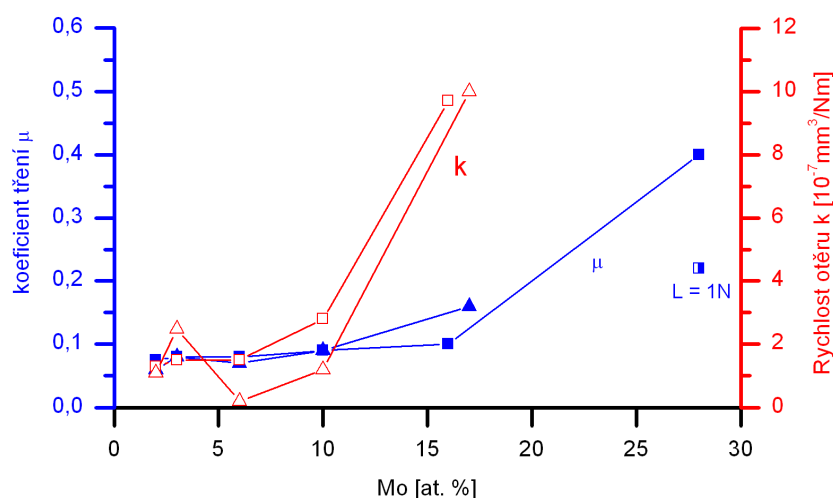
5.3.5 Koeficient tření a rychlost otěru Mo-C vrstev

Koeficient tření byl měřen proti WC kuličce zatížená normálovou silou $L = 2N$. Délka testu byla stanovena na tisíc metrů, což odpovídá 53052 otáčkám. Vývoj koeficientu tření třech vybraných vrstev je zobrazen na obrázku 5.29. Koeficient tření vrstev s nízkým obsahem Mo (≤ 10 at. %) je menší než 0,1. Zvýšení množství molybdenu nad tuto hranici ovšem vede k výraznému zvýšení rychlosti otěru. Při koncentraci 28at. % docházelo k proniknutí kuličky do substrátu po ujetí 300 až 450m. Test byl tedy proveden na dráze 150m se zatížením $L = 2N$ a na dráze 1000m se zatížením $L = 1N$.



Obr. 5.29: Vývoj koeficientu tření μ vybraných Mo-C vrstev s různým obsahem titanu s ujetou vzdáleností. Vrstvy byly připraveny při výbojovém proudu 0,5A a všechny vykazují amorfní strukturu. Závislost μ na vrstvě s obsahem Mo 28 at.% byla měřena při zátěži 2N na dráze 150m a při zátěži 1N na dráze 1000m.

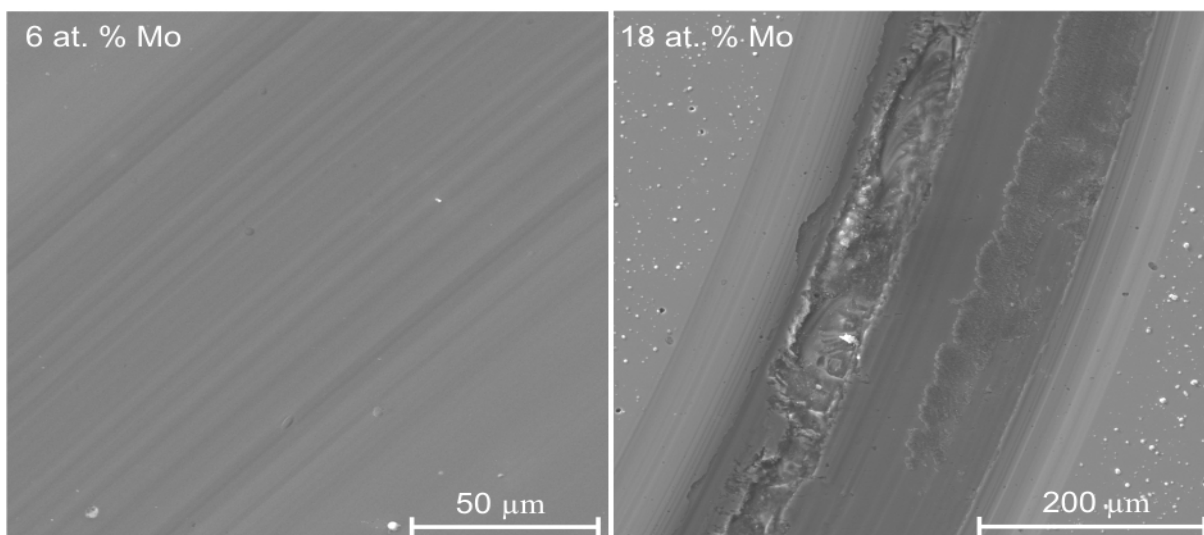
Všechny naměřené hodnoty koeficientu tření a rychlost otěru v závislosti na množství molybdenu ve vrstvě jsou zobrazeny na obrázku 5.30. Hodnoty koeficientu tření byly stanoveny z ustálené oblasti na konci dráhy. Rychlost otěru byla získána z profilu dráhy po ukončení tribologického testu. Všechny vrstvy s obsahem molybdenu 10 a méně at.% vykazují výborné tribologické vlastnosti. Hodnoty koeficientu tření jsou v rozmezí 0,06-0,09 a hodnoty rychlosti otěru jsou $\sim 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.



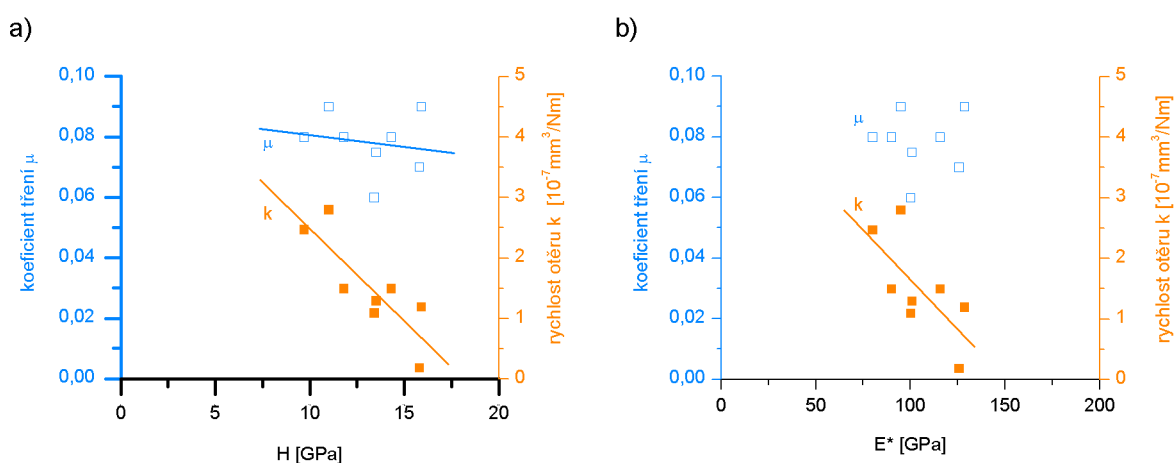
Obr. 5.30: Vývoj tribologického chování v závislosti na koncentraci Mo ve vrstvách Mo-C, připravených při použití výbojového 0,5 A (čtverce) resp. 1 A (trojúhelníky). Hodnoty koeficientu tření μ jsou označeny modře, zatímco hodnoty rychlosti otěru k červeně. Hodnota, získaná při zatížení kuličky $L=1\text{N}$ (bílomodrá), je označena popiskem..

Pokud koncentrace molybdenu ve vrstvě překročí 10 at.% dochází k rychlému nárůstu rychlosti otěru, která následně způsobí i zvýšení koeficientu tření. Tato změna chování vrstvy je zřetelná z obr. 5.30. Pokud srovnáme získané hodnoty tření a otěru vrstev s obsahem 10 resp. 16 at. % Mo. Rychlost otěru se zvýšila přibližně pětkrát, zatímco koeficient tření jen nepatrně. Při dalším zvýšení obsahu Mo ve vrstvě již dochází k výraznému poškození tribologické dráhy. Rychlost otěru pro zatížení 2N již není možné změřit, neboť kulička proniká vrstvou na substrát po ujetých 300m-450m. Změnu v otěrového mechanismu potvrzují i obrázky tribologických drah. Dráha na obr. 5.31a vznikla na vrstvě s obsahem Mo 6 at. % po standardním tribologickém testu. Dráha je přibližně 150 mikronů široká, hladká, bez viditelných známek poškození. Dráha na obrázku 5.31b byla pořízena po ujetí 150m proti

WC kuličce zatížené $L = 2\text{N}$ na vrstvě s obsahem molybdenu 28 at. %. Šířka dráhy je přibližně 400 mikronů. Dráha je výrazně poškozena. Během testu dochází k vylamování částí vrstvy (levá strana dráhy) a následné zatlačování částic do dráhy (pravá strana dráhy). Je patrné, že se nejedná se o adhezní poškození. V průběhu tohoto zkráceného testu kulička nepronikla na substrát.



Obr. 5.31: SEM zobrazení dráhy na povrchu vrstvy po tribologickém testu a) vrstvy s obsahem 6 at. % Mo po ujetí 1000m b) vrstvy s obsahem 28 at. % Mo po ujetí 150 m. Tribologický test byl prováděn proti WC kuličce, zatížené 2N.



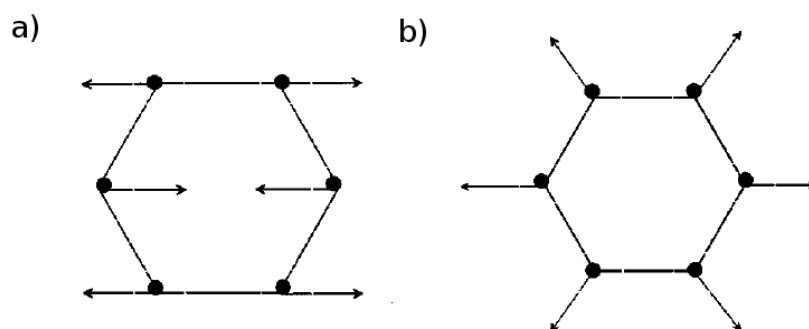
Obr. 5.32: Závislost tribologických vlastností μ (modrá) a k (oranžová) Mo-C vrstev v závislosti na a) tvrdosti H a b) modifikovaném Youngově modulu E^* . Na grafech jsou zobrazeny jen hodnoty tribologických testů na vrstvách do 10 at. % Mo.

5.3.6 Vztah mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi Mo-C vrstev

Vztah mezi mechanickými vlastnostmi a tribologickým chováním byl zkoumán jen u vrstev s obsahem molybdenu do 10 at. %. Závislost tribologických vlastností na H a E^* je zobrazena na obr. 5.32 a shrnuta v tabulce 5.5. Z obrázku je patrné, že koeficient tření Mo-C těchto se příliš nemění s H a E^* , oproti Ti-C vrstvám ovšem vykazují nižší hodnoty μ a E^* , což souhlasí se závěry získanými u vrstev Ti-C. Poměry H/E^* 0,13 a $H^3/E^{*2} \approx 0,24$ u vrstev s nejnižším třením a otěrem souhlasí s optimálním intervalem, který byl nalezen pro vrstvy Ti-C. Rychlost otěru klesá s rostoucími H i E^* . To znamená, že hodnoty tvrdosti okolo $H \approx 15$ GPa a modifikovaného Youngova modulu $E^* \approx 125$ GPa jsou optimální pro tribologické chování naprášených Mo-C vrstev. Vrstvy s nižšími hodnotami H vykazují vyšší hodnoty rychlosti otěru. Ze srovnání vrstev a Ti-C a Mo-C tedy vyplývá, pro dosažení nejlepších tribologických vlastností je třeba, aby vrstvy vykazovaly nízké hodnoty E^* , ale současně si udržely vyšší hodnoty $H = 15$ GPa. Poměr H/E^* je v takovém případě vyšší než jedna. Ze vztahu (4.3) je patrné, že tyto vrstvy se budou deformovat převážně elasticky.

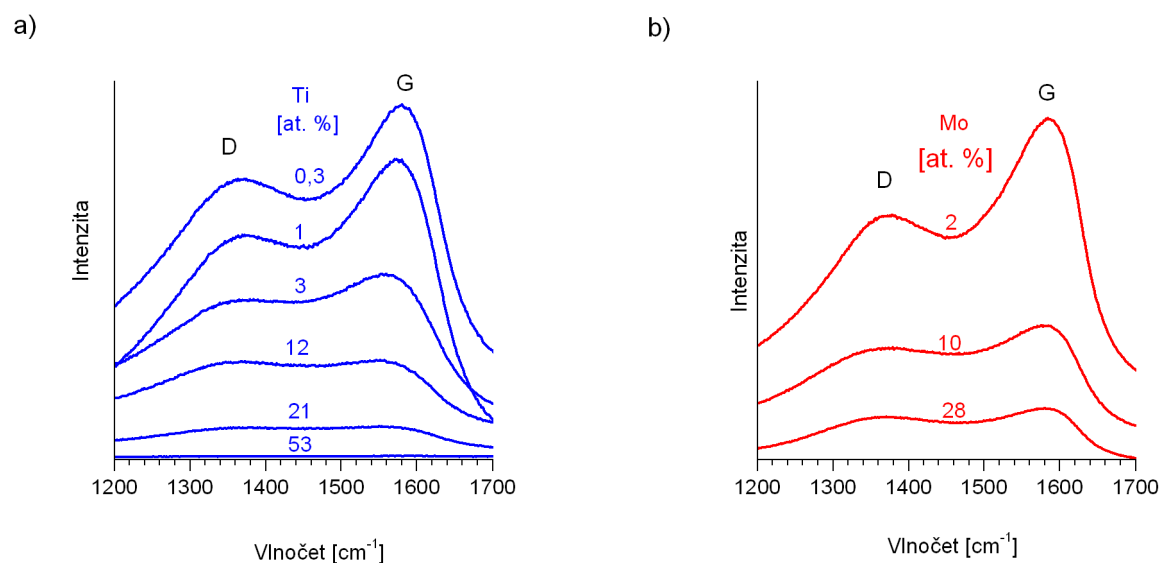
5.4 Charakterizace Me-C vrstev Ramanovskou spektroskopií

Ramanovská spektroskopie je často používaná nedestruktivní metoda pro charakterizaci vrstev na bázi uhlíku. Nejdůležitější parametry uhlíkových vrstev, které můžeme Ramanovskou spektroskopií získat je množství sp^3 vazeb, uspořádání a orientace sp^2 vazeb. Ramanovská spektra uhlíkových vrstev vykazují společné rysy v oblasti od 800- 2000 cm^{-1} , G pík ($\sim 1560\text{ cm}^{-1}$) a D pík ($\sim 1360\text{ cm}^{-1}$) jsou excitovány ve viditelném spektru, zatímco T pík ($\sim 1060\text{ cm}^{-1}$) je excitován v ultrafialové oblasti a je způsoben vibračními stavy sp^3 vazeb. G pík je výsledkem vibračního módu všech párů sp^2 v řetězcích i cyklech, D pík pochází od „breathing“ módu sp^2 vazeb v cyklech. Tento mód je zakázán v dokonalém grafitu a stává se aktivní pouze, pokud jsou v grafitové struktuře poruchy. D mód je disperzivní, mění se s excitací energií fotonu, naopak G pík disperzivní není. Pohyb atomů způsobují jednotlivé módy jsou schematicky znázorněny na obr. 5.34.



Obr. 5.33: Schématicky znázorněný pohyb uhlíkových atomů (a) G a (b) D „breathing“ módů. G mód je způsoben pouze vzájemným pohybem sp^2 vazeb a lze ho nalézt také v řetězcích sp^2 vazeb [67].

Ramanovskou spektroskopií ve viditelném spektru lze charakterizovat přímo pouze konfigurace sp^2 vazeb, protože excitace rezonují s π stavy. Určit zastoupení vazeb sp^3 lze jen nepřímou, pokud známe vztah mezi sp^2 a sp^3 fází.



Obr. 5.34: Ramanovská spektra a) Ti-C a b) Mo-C vrstev v intervalu 1200 až 1700 cm^{-1} . Číslo u křivky udává množství přidaného kovu ve vrstvě.

Tabulka 5.6: Vlastnosti vrstev analyzovaných Ramanovskou spektroskopií: množství přidaného kovu, depoziční rychlost a_d , tloušťka vrstvy h , poměr C/Me, koeficient tření μ , rychlost otěru k , pozice G píku Ramanovského spektra G_{Pos} , poměr maximální intenzit D a G píku $I(D)/I(G)$.

Me [at. %]	a_d [nm/min]	h [nm]	C/Me	μ	k [$10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$]	G_{Pos} [cm^{-1}]	$I(D)/I(G)$
Ti-C							
53	30	2700	0.9	0.24	9.0	-	-
21	25	3200	3.8	0.14	3.1	1555	0,73
12	21	3300	7.3	0.08	1.2	1557	0,91
3	17	3100	32.3	0.13	0.9	1564	0,82
1	16	3000	99	0.10	0.5	1574	1,06
0.3	14	2700	332	0.14	1.5	1585	1,33
Mo-C							
28	41	3100	2.6	0.23 _{IN}	18.4	1580	0.81
10	40	2900	9	0.1	2.8	1580	1,04
2	26	2900	49	0.08	1.3	1583	1,07

Ramanovská spektra byla naměřena na vybraných převážně amorfních vrstvách Ti-C a Mo-C s různým množstvím přidaného kovu. Získaná spektra v intervalu 1200 až 1700 cm^{-1} jsou zobrazena na obrázku 5.34. Spektra obsahují charakteristické D a G píky od vibračních módů uhlíkových sp^2 vazeb. Intenzita signálu získaná z vrstev Ti-C a Mo-C klesá s rostoucím množstvím přidaného kovu. U Ti-C vrstev dochází k posunu pozice maxima G píku k nižším hodnotám vlnočtu, u Mo-C vrstev se pozice G píku téměř nemění. Pro hlubší analýzu je třeba získaná spektra nafitovat.

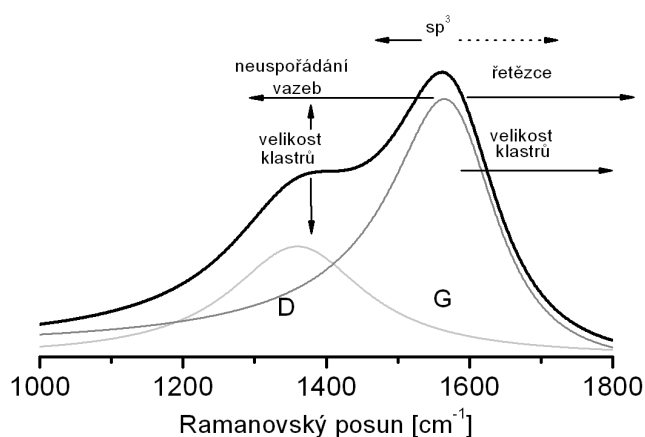
Ramanovská spektra uhlíkových vrstev lze fitovat různými způsoby. Pro fitování spekter získaných měřeními připravených Ti-C a Mo-C vrstev byly použity Lorenzovo a Breit-Wigner-Fano (BWF) křivky. BWF křivka má asymetrický tvar a je dána rovnicí:

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2} \quad (5.4)$$

kde I_0 je intenzita píku, ω_0 je pozice maxima píku, Γ vyjadřuje pološířku píku (FWHM) a Q^{-1} je koeficient vyjadřující asymetrii křivky. Tato nesymetrie G píku je znázorněna na obrázku 5.35. Lze využít i fitování dvěma Gaussovskými a dvěma Lorenzovskými křivkami. Nicméně, rameno nesymetrické BWF křivky zasahuje do nižších frekvencí, což dovoluje dobře postihnout tvar G píku jen jednou funkcí. Kombinace BWF a lorentzovské křivky je proto výborná pro fitování Ramanovských spekter od grafitu až po ta-C. Tvar lorentzovské křivky dostaneme, jestliže se Q^{-1} limitně blíží nule. Je třeba upozornit, že maximum BWF není v ω_0 , ale leží na nižších frekvencích:

$$\omega = \omega_0 + \frac{\Gamma}{2Q} \quad (5.5)$$

pokud je koeficient Q záporný. Získané pozice G píku a poměr intenzit $I(D)/I(G)$ jsou shrnuty v tabulce 5.6. Poměr intenzit $I(D)/I(G)$ v tabulce vyjadřuje poměr mezi výškami neměřených píků namísto integrálních intenzit píků, kterých se využívá při fitování 4 křivkami. Rozdíl není významný pro hodnocení neuspořádaného grafitu, neboť šířky píků jsou podobné. V případě amorfního uhlíku však souvisí rozšíření D píku s distribucí klastrů s různým uspořádáním a velikostí a informace o méně deformovaných cyklech je vyjádřena maximální intenzitou. Uspořádávání do jiných než šestivazných cyklů vede ke snižování intenzity píku a jeho rozšiřování [81].

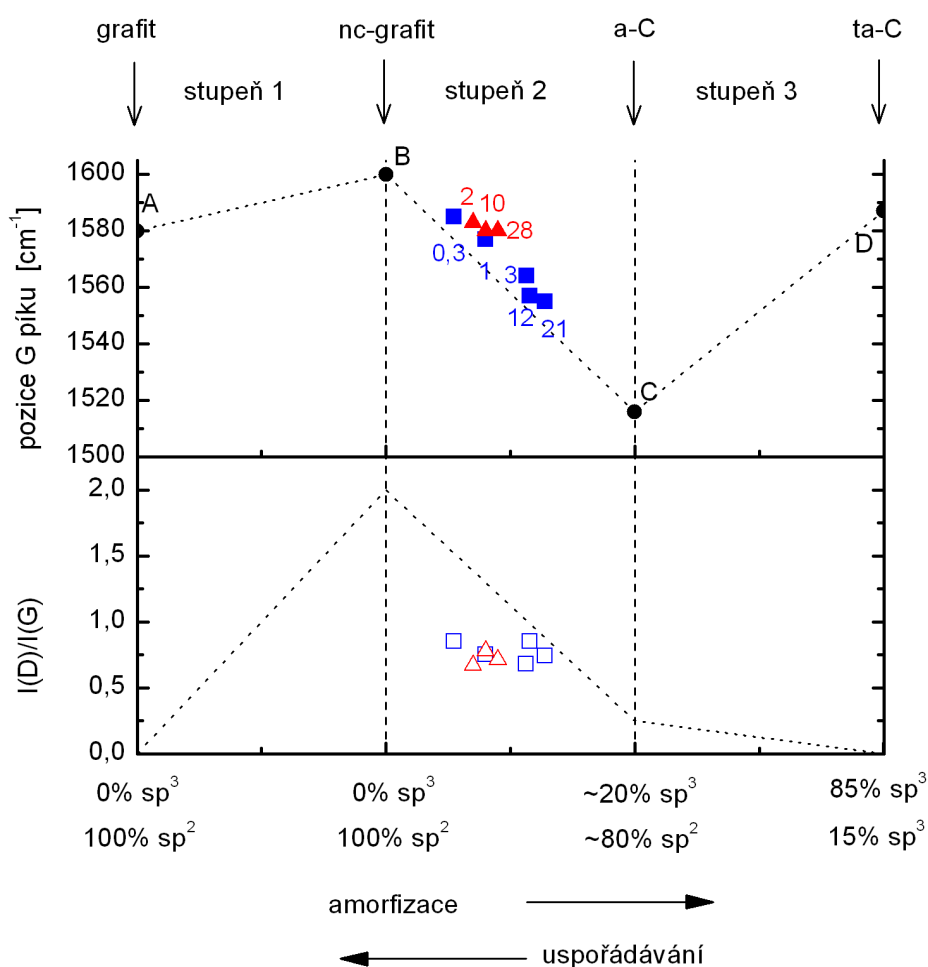


Obr. 5.35: Schematické znázornění vlivů na Ramanovské spektrum uhlíkových vrstev. Zmenšování grafitových klastrů způsobuje zvyšování intenzity D píku, naopak snižování počtu uspořádaných cyklů vede ke snížení intenzity D píku. Tečkovaná šipka znázorňuje nepřímý vliv množství sp^3 na změnu pozice G píku.

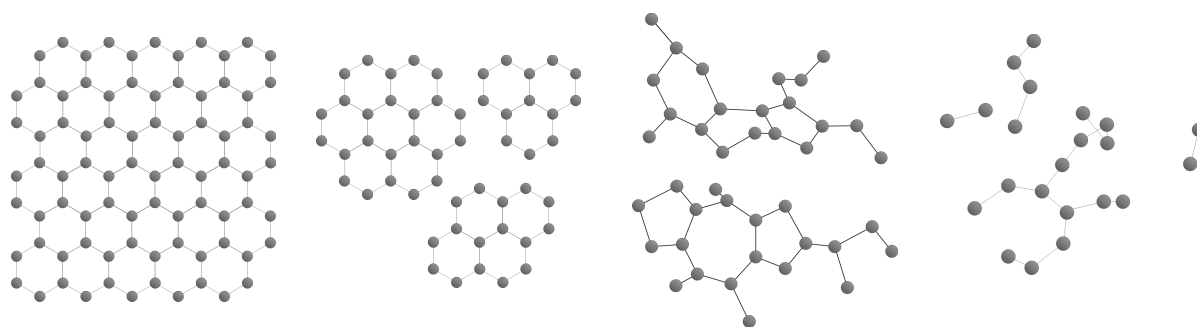
Velké množství ramanovských spekter amorfního uhlíku ve viditelném světle lze interpretovat tří stupňovým modelem [67]. Uvažujeme, že ramanovské spektrum závisí na klastrech sp^2 fáze, neuspořádanosti vazeb, přítomnosti sp^2 cyklů nebo řetězců a poměru sp^2/sp^3 . Tyto faktory působí na tvar ramanovského spektra, jak je zobrazeno na obrázku 5.33. Poté můžeme pro „uspořádání“ deponované vrstvy definovat amorfizační trajektorii od grafitu k ta-C skládající se ze tří stupňů, jak znázorňuje obrázek 5.36:

- (1) grafit → nanokrystalický grafit
- (2) nanokrystalický grafit → a-C
- (3) a-C → ta-C

Na obr. 5.37 je schematicky znázorněna změna konfigurace sp^2 vazeb odpovídající čtyřem mezním případům. Zleva doprava to jsou grafit, nc-grafit, a-C a ta-C.



Obr. 5.36: Amorfizační trajektorie znázorňující přibližnou pozici G píku a poměr $I(D)/I(G)$ v závislosti na uspořádání uhlíku ve vrstvě. Ve schématu jsou zaznamenány hodnoty naměřených Ramanovských spekter pro Ti-C (modře) a Mo-C (červeně) vrstvy. Číslo označuje množství přidaného kovu. Pozice na amorfizační trajektorii jsou pouze orientační. Model byl přepočítán pro vlnovou délku záření 480nm podle disperzního vztahu pro pozici G píku [67].



Obr. 5.37: Schématicky znázorněná změna konfigurace sp² vazeb během amorfizační trajektorie. Jednotlivé obrázky zleva doprava odpovídají čtyřem hraničním stavům: grafit, nc-grafit, a-C a ta-C [67].

První stupeň odpovídá zmenšování grafitového klastru uvnitř grafitové vrstvy. Pozice G píku mění z 1581 na $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. Poměr intenzity D a G píku se nepřímo mění s velikostí grafitového klastru podle následujícího vztahu:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (5.6)$$

kde $C(515.5 \text{ nm}) \sim 44 \text{ \AA}$ je konstanta a L_a je lineární rozměr grafitového klastru. V druhém stupni jsou vazby převážně v konfiguraci sp^2 , ale slabší vazby změkčují vibrační módy. Pozice G píku se snižuje až do 1510 cm^{-1} . Poměr $I(D)/I(G)$ je úměrný počtu aromatických cyklů. Ve třetím stupni dochází ke změně vazeb sp^2 na vazby sp^3 a změny konfigurace sp^2 vazeb z cyklů na řetězce. Pozice G píku se zvyšuje na 1570 cm^{-1} , kvůli uvěznění π elektronů v kratších řetězcích. Poměr $I(D)/I(G) = 0$ vzhledem absenci cyklů.

Do třístupňového schématu, byly orientačně zaneseny hodnoty získané z Ramanovských spekter vrstev Ti-C a Mo-C. Modře jsou označeny spektra Ti-C vrstev a červeně jsou označeny spektra Mo-C vrstev. Číslo udává množství přidaného kovu. Plné symboly v horní polovině schématu označuje pozici G píku a prázdné symboly ve spodní polovině schématu vyjadřují hodnotu $I(D)/I(G)$. Vrstvy Ti-C vykazují snižování pozice G píku s rostoucím množstvím přidaného kovu, což znamená, že zvyšování množství titanu ve vrstvě vede k vyšší neuspořádanosti uhlíkové fáze. Naopak, zvyšování koncentrace Mo ve vrstvách Mo-C uspořádání matrice ovlivňuje jen nepatrně. Pozice G píku i poměr intenzit se téměř nemění do 28 at. % Mo.

Oproti modelu zůstává poměr $I(D)/I(G)$ na množství přidaného kovu nezávislý pro vrstvy Mo-C, tak i pro vrstvy Ti-C. Intenzita $I(D)$ klesá s klesajícím počtem uzavřených cyklů. G pík souvisí se stretching módem sp^2 párů, tzn. jeho intenzita zůstává stejná. Pokles poměru $I(D)/I(G)$ tedy vyjadřuje snižování počtu uspořádaných cyklů v matrici. To je ideální situace, při které tepelná energie upřednostňuje shlukování sp^2 fáze do uspořádaných cyklů [82]. Magnetronové naprašování je ovšem nerovnovážený proces. Během depozice je povrch vrstvy bombardován energetickými částicemi a substráty nebyly vyhřívány. Množství sp^2 vazeb v cyklech může být výrazně nižší. Pozice G píku ~ 1580 a poměr $I(D)/I(G) = \sim 0,7$ získaný ze spekter vrstev Ti-C nízkým obsahem Ti a vrstev Mo-C souhlasí s hodnotami v prvním stupni amorfizační trajektorie. Nicméně, v takovém případě by byl uhlík uspořádaný do nanokrystalického grafitu, a ten by se projevil difraktogramem z rentgenové difrakce.

V amorfni uhlíkové fázi převládají uhlíkové vazby sp^2 . Podle třístupňového modelu je zastoupení vazeb v konfiguraci sp^3 menší než dvacet procent. Přidávání titanu způsobuje nižší stupeň uspořádání vazeb v konfiguraci sp^2 a zatímco přidávání Molybdenu uspořádání vazeb sp^2 téměř neovlivňuje. Změny v uhlíkové matici nijak nekorelují se změnami tribologických vlastností.

6 Závěr

Předmětem disertační práce bylo prozkoumat vztah mezi strukturou, mechanickými a tribologickými vlastnostmi Ti-C a Mo-C vrstev připravenými magnetronovým naprašováním ze skládaných terčů v argonu. Byly získány následující výsledky:

1. Magnetronovým naprašováním v Ar byly připraveny Ti-C a Mo-C vrstvy s různým poměrem C/Ti a C/Mo. Bylo zjištěno, že vrstvy s poměrem C/Me $< 1,5$ jsou polykrystalické. Vrstvy s poměrem C/Me $> 2,5$ mají amorfní strukturu. Vrstvy s poměrem C/Me v rozsahu od 1,5 do 2,5 jsou nanokrystalické.
2. Nanokrystalické Ti-C vrstvy s obsahem Ti ≈ 45 at.% vykazují nejvyšší tvrdost $H \approx 35$ GPa. To lze vysvětlit silnou vazbou mezi atomy Ti a C, optimální velikostí krystalitů TiC $D \approx 12$ nm a tlakovým pnutím ve vrstvě $\sigma \approx -2$ GPa. Tvrdost polykrystalických vrstev Mo-C je nižší $H \approx 25$ GPa. Tvrdost amorfních vrstev s přidanými kovy je v rozmezí 15 až 20 GPa u Ti-C vrstev a 9 až 15 GPa u Mo-C vrstev.
3. Přidávání Ti do Ti-C vrstvy vede k růstu elastické vratnosti až do 45 at.% Ti. Elastická vratnost Mo-C vrstev naopak klesá s rostoucí koncentrací Mo v Mo-C vrstvě.
4. Nanokompozitní a amorfní vrstvy Ti-C s nízkými hodnotami efektivního Youngova modulu a tvrdostí $H < 20$ GPa splňující podmínku, že $H/E^* > 0,1$ a odolnost proti plastické deformaci H^3/E^{*2} je v rozsahu od 0,15 do 0,30, vykazují nejnižší hodnoty μ ($< 0,12$) a k ($\leq 2 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm). Zjištění, že amorfní/nanokrystalické kompozitní vrstvy složené z krystalických zrn rozptýlených v amorfní matici vykazují nízké hodnoty E^* vyhovující podmínkám $H/E^* > 0,1$ a $H^3/E^{*2} \approx 0,25$, má velký praktický význam. Tyto vrstvy se při zatížení deformují převážně elasticky. Toto zjištění otvírá novou cestu při vytváření pokročilých funkčních povlaků s jedinečnými vlastnostmi, a to zejména pro rozvoj lubrikačních vrstev dobře odolných proti opotřebení.
5. Amorfní Mo-C vrstvy s do 10 at% Mo vykazují nízké hodnoty μ ($\leq 0,1$) a k ($\leq 5 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm). Nejnižší hodnoty tření vykazují vrstvy s vysokou hodnotou H/E^* a elastickou vratností. Přidávání Mo do vrstvy způsobuje snížení elastické vratnosti a v důsledku toho dochází u Mo-C vrstev s obsahem Mo vyšším než 16 at. %

k výraznému růstu rychlosti otěru, ačkoliv vykazují hodnoty tvrdosti vyšší než 20GPa.

6. Koeficient tření amorfních Me-C vrstev klesá s rostoucím zatížením kuličky, jak předpovídá model založený na Hertzovu kontaktu koule na rovné ploše. U polykrystalických vrstev TiC koeficient tření na velikosti zatížení kuličky nezávisí.
7. V amorfni uhlíkové fázi převažují vazby v konfiguraci sp^2 . Vazeb v konfiguraci sp^3 je méně než 20%. Korelace mezi uspořádáním amorfniho uhlíkové fáze a tribologickými vlastnostmi amorfniých Me-C vrstev nebyla zjištěna.

Anotace (CZ)

Uhlíkové vrstvy obsahující různé koncentrace titanu a molybdenu byly nereaktivně naprašovány DC magnetronovým naprašováním na nevyhříváný křemíkový substrát na plovoucím potenciálu. Struktura povlaků byla určena rentgenovou difrakcí. Uspořádání amorfniho uhlíkové fáze bylo vyšetřováno Ramanovskou spektroskopií. Mechanické vlastnosti byly určeny počítačem řízeným mikrotvrdoměrem. Tribologické vlastnosti Me-C povlaků byly měřeny tribometrem v konfiguraci ball-on-disk za následujících podmínek: rychlost $v=0.05$ m/s, celková ujetá dráha byla $l=1000$ m (53052 otáček) a zatížení kuličky WC $L=2$ N.

Bylo zjištěno že Ti-C a Mo-C povlaky jsou amorfni, pokud je poměr C/Ti nebo C/Mo vyšší než 2,5. V opačném případě, struktura vrstev je nanokrystalická nebo polykrystalická. Hlavním výsledkem je zjištění, že nízká hodnota E^* při určité hodnotě H je důležitá pro přípravu vrstev s nízkým koeficientem tření a malou rychlostí otěru. Vrstvy Ti-C a Mo-C s nízkým modifikovaným Youngovým modulem E^* and tvrdostí $H < 20$ GPa splňující podmínky že, $H/E^* > 0.1$ a poměr H^3/E^{*2} charakterizující odolnost proti plastické deformaci je v rozmezí od 0.15 do 0.3, vykazují nejnižší hodnoty $\mu < 0.1$ and $k \sim 10^{-7}$ mm³/Nm. Mo-C povlaky s $Mo \leq 10$ at.% vykazují nízké hodnoty $\mu \sim 0.08$ and $k \sim 10^{-7}$ mm³/Nm. Koeficient tření amorfniích Ti-C a Mo-C vrstev klesá s rostoucím zatížením L testovací WC kuličky. Nebyla nalezena žádná korelace mezi Ramanovským spektry a tribologickými vlastnostmi Me-C vrstev. Zjištění, že amorfni/nanokrystalická vrstva složená z nanozrn v amorfni matrici vykazuje nízké hodnoty E^* vedoucí k $H/E^* > 0,1$ a tedy vysoké elastické vratnosti má vědecký a praktický význam v oblasti vývoje nových dobře a dobře mazacích odolných proti opotřebení ochranných povlaků vykazujících současně vysokou tvrdost a vysokou tuhost.

Anotace (EN)

Carbon coatings containing titanium and molybdenum were non-reactively sputtered in pure argon onto unheated Si substrate at a floating potential. A unbalanced magnetron was driven by DC power supply. The structure of the coatings was determined by X-ray diffraction. Ordering of the amorphous carbon matrix were characterized by Raman spectroscopy. Mechanical properties were evaluated from the load vs. displacement curves determined by a computer controlled microhardness tester. Tribological properties of the Me-C films were measured with the Ball-on-disk configuration under following conditions: WC ball, the rotation speed $v=0.05$ m/s, total sliding length $l=1000$ m and the load $L=2$ N.

It was shown that both Ti-C and Mo-C coatings are amorphous since C/Ti or C/Mo ratio is higher than 2,5. Otherwise, the coating structure is nanocrystalline or polycrystalline. The main result of the investigation is the finding that the achievement of the lowest value E^* at a given value of H is of key importance in the formation of films with low values of coefficient of friction and wear rate. The Ti-C films with the low effective Young's modulus E^* and the microhardness $H < 20$ GPa satisfying the condition that the ratio $H/E^* > 0.1$ and the ratio H^3/E^{*2} (characterizing the resistance of film to plastic deformation) ranging from 0.15 to 0.3 exhibit the lowest values of $\mu < 0.1$ and $k \sim 10^{-7}$ mm³/Nm. Coefficient of friction of amorphous Ti-C and Mo-C coating decreases with increasing load L of the testing ball. No direct correlation between Raman spectra and friction and wear rate of Me-C coatings was found. The finding that the amorphous/nanocrystalline composite film composed of the nc-grains embedded in the amorphous matrix exhibit low values of E^* satisfying condition $H/E^* > 0.1$ and hence high elastic recovery is of great scientific and practical importance in the development of new well lubricating and well wear-resistant protective coatings exhibiting simultaneously high hardness and high toughness.

Seznam použité literatury

- [1] Holmberg, Kenneth, *Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering* (1998) Amsterdam ISBN 0-444-88870-5
- [2] J. Musil, *Surface and Coatings technology* 125 (2000) st.322-330
- [3] R. J. Narayan, *Materials Science and Engineering: C* 25 (2005) st.405-416
- [4] A. Escudeiro, T. Polcar, A. Cavaleiro, *Vacuum* 85 (2011) st.1144-1148
- [5] C. V. Thompson, *Annual Reviews Material Science* 30 (2000) st.159
- [6] J. Musil, J. Vlček, *Czechoslovak journal of physics* 48 (1998) st.1209-1224
- [7] J. Musil, J. Vlček, *Materials chemistry and physics* 54 (1998) st.116-122
- [8] J. Musil, J. Vlček, *Surface and Coatings Technology* 142 (2001) st.557
- [9] K.D. Leedy, J. M. Rigsbee, *Journal of vacuum science and technology A* 14 (1996) st.2202-2206
- [10] J. A. Thornton, *Annual reviews of material science* 7 (1977) st.239-260
- [11] B. A. Movchan a A. V. Demchishin, *Fiz. Met. metalloved* 28 (1969) st.653
- [12] A. Anders, *Thin Solid Films* 518 (2010) st.4087-4090
- [13] J. A. Thornton a D. W. Hoffman, *Thin Solid Films* 171 (1989) st.5
- [14] R. Daniel, D. Holec, M. Bartosik, J. Keckes, C. Mitterer, *Acta Materialia* 59 (2011) st.6631-6645
- [15] Y. T. Cheng, C. M. Cheng, *Materials Science and Engineering R* 44 (2004) st.
- [16] J. Pluhař. J. Korita, *Strojírenské materiály* (1966) Praha ISBN 80-7169-338-3
- [17] A. Lelyland, A. Matthews, *Wear* 246 (2000) st.1-11
- [18] A. Leyland, A. Matthews, *Surface and Coatings technology* 177 (2004) st.317-324
- [19] J. Williams, *Engineering Tribology* (2005) 0-521-60988-7
- [20] D. Dowson, *History of tribology* (1979) New York ISBN: 978-047005782
- [21] O. M. Braun, *Tribology Letters* 39 (2010) st.283
- [22] T. Polcar, A. Cavaleiro, *Thin Solid Films* 519 (2011) st.4037-4044
- [23] J. J. Hu, C. Muratore, A. A. Voevodin, *Composites Science and Technology* 67 (2007) st.336-347

- [24] T. Suszko, W. Gulbinski, J. Jagielski, *Surface and Coating technology* 194 (2005) st.319-324
- [25] A. Erdemir, *Tribology Letters* 8 (2000) st.97-102
- [26] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, *Composites Science and technology* 65 (2005) st.741-748
- [27] A. A. Voevodin M. S. donley, *Surface and Coatings Technology* 82 (1995) st.199-213
- [28] Y. T. Pei, D. Galvan, J. Th. M. De Hosson, *Acta Materialia* 53 (2005) st.4505-4521
- [29] K. Sedláčková, t. Ujvári, R. Grasin, P. Lobotka, I. Bertóti, G. Radnóczy, *Vacuum* 82 (2008) st.214-216
- [30] F. Jursík, *Anorganická chemie kovů* (2002) Praha ISBN 80-7080-417-3
- [31] W. Jacob and W. Moller, *Applied Phzsics Letters* 63 (1993) st.1771
- [32] J. Vetter, A. Nevoigt, *Surface and Coatings Technology* 120 (1999) st.709-717
- [33] C. Chouquet, G. Gerbaud, M. Bardet, S. Barrat, A. Billard, F. Sanchette, C. Ducros, *Surface and Coatings Technology* 25 (2009) st.1339-1346
- [34] Ch. Donnet, Ali Erdermir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* (2008) ISBN 978-0-387-30264-5
- [35] Ch. Chang, D. Wang, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) st.1528-1534
- [36] T. Xu, J. Lu, S. Yang a Q. Xe, *Materials Science and Engineering A* 284 (2000) st.51-55
- [37] V. Ondok, A. Hieke, *Potencial and applications of thin ceramic and metal coatings* (2011) st.35-38
- [38] J.C. Sanchez-Lopez, D. Martínez-Martínez, M. D. Abad, A. Fernández, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) st.947-954
- [39] K. Wang, Q. Guo, G. Zhang, J. Shi, L. Liu, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) st.7472-7478
- [40] Y. T. Pei et al., *Acta Materialia* 56 (2008) st.696-709
- [41] M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, D. Schild, *Surface and coatings Technology* 150 (2002) st.218-226
- [42] J. Tang, L. Feng, J. Zabinski, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) st.242-247
- [43] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Oinkas, W. D. proul, *Thin Solid Films* 517 (2008) st.1131-1135
- [44] R. J. Rodriguez a kol., *Applied Surface Science* 235 (2004) st.53-59

- [45] K. Bewilogua, C. V. Cooper, C. Specht, J. Schröder, R. Wittorf, M. Grischke, *Surface and Coatings Technology* 127 (2000) st.223-231
- [46] C. Corbella, E. Pascual, G. Oncins, C. Canal, J.L. Andújar, E. Bertran, *Thin Solid Films* 482 (2005) st.293-298
- [47] J. C. Damasceno, S. S. Camargo Jr. F. L. FreireJr, R. Crius, *Surface and Coatings Technology* 133 (2000) st.247-252
- [48] M. Ban, T. Hasegawa, *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) st.1-5
- [49] C. Corbella, E. Bertran, M. C. Polo, E. Pascual, J. L. Andújar, *Diamond and Related Materials* 16 (2007) st.1828-1834
- [50] J. Lu, H. Hugosson, O. Eriksson, L. Nordström, U. Jansson, *Thin Solid Films* 370 (2000) st.203-212
- [51] J. Musil, M. Louda, Z. Soukup, M. Kubásek, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) st.1905-1911
- [52] D. Babonneau, T. Cabioch, A. Naudon, J.C. Girard. M. F. Denanot, *Surface Science* 409 (1998) st.358-371
- [53] S. Veprek, S. Reiprich, *Thin solid Films* 64 (1995) st.64
- [54] J. Häglund, A. F. Guillermet, G. Grimvall, M. Körling, *Physical Review B* 48 (1993) st.11685
- [55] D. Martínez-Martínez, C. López-Cates, A. Fernández, J. C. Sánchez-Lopez, *Thin Solid Films* 517 (2009) st.1662-1671
- [56] Y. T. Pei, D. Galvan, J. T. M. De Hosson, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings technology* 198 (2005) st.44-50
- [57] D. Nilsson, F. Svahn, u. Wiklund, S. Hogmark, *Wear* 254 (2003) st.1084-1091
- [58] A. A. Voevodin, A. W. Phelps, J. S. Zabinski, M. S. Donley, *Diamond and Related Materials* 5 (1996) st.1264-1269
- [59] Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis, *Surface and Coatings Technology* 86 (1996) st.564-568
- [60] C. Donnet, A. Grill, J. Fontaine, T. Le Mogne, F. Lefebvre, V. Patel, C. Jahnes, *Tribology Series* 36 (2007) st.333-341
- [61] R. H. Savage, *Journal of Applied Physics* 19 (1948) st.1-10
- [62] C. Donnet, A. Grill, *Surface and Coatings Technology* 94 (1997) st.456
- [63] Q. wei, R. J. Narayan, J. Narayan, J. Sankar, A. K. Sharma, *Materials Science and Engineering B* 53 (1998) st.262-266

- [64] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, *Magnetron discharges for thin films plasma processing* (2006) Oxford ISBN 0-08-044496-2
- [65] J. Gunnars, U. Wiklund, *Materials Science and Engineering A* 336 (2002) st.7-21
- [66] N. Randall, *Overview of Mechanical Testing Standards* (2002) Peseux ISBN 0-387-95394-9
- [67] A. C. Ferrari J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362 (2004) st.2477-2512
- [68] Angstrom Sciences, Inc., *Sputtering Yields Reference Article* (2009)
<http://www.angstromsciences.com/reference/sputtering-yields/>
- [69] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker, *Binary alloy phase diagrams, 2nd edition* (1986) ISBN 0871702614
- [70] J. Soldán, J. Musil, *Vacuum* 81 (2006) st.531-538
- [71] X. L. Peng, T. W. Clyne, *Diamond and Related Materials* 7 (1998) st.944-950
- [72] J. Musil, Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering (2006) New York ISBN 0-387-25642-3
- [73] T. Y. Taji, G. M. Pharr, W. C. Oliver, C. S. Bhatia, R. L. White, S. Anders, A. Anders, i. G. Brown, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* 383 (1995) st.447
- [74] A. A. Voevodin, S. V. Prasad, J. S. Zabisnki, *journal of Applied Physics* 82 (1997) st.855-858
- [75] A. A. Voevodin, *Journal of Material Science* 33 (1998) st.319-327
- [76] B. D. Beake, S. P. Lau, *Diamond and Related Materials* 14 (2003) st.1535-1542
- [77] M.Lindquist, O.Wilhelmsson, U.Jansson, U.Wiklund, *Wear* 266 (2009) st.379-387
- [78] J. Wei, *Surface and Coatings Technology* 57 (2008) st.538-544
- [79] J.L. Grosseau-Poussard, P. Moine, M. Brendle, *Thin Solid Films* 307 (1997) st.163-168
- [80] J. Lu, H. Hugosson, O Eriksson, L. Nordström, U. Jansson, *Thin Solid Films* 370 (2000) st.203-212
- [81] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical review B* 61 (2000) st.14095-14107
- [82] D. G. McCulloch, S. Prawer, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) st.3040

Seznam prací disertanta

- I P. Novák, J. Musil, Coefficient of friction and wear of MeCx thin films, European Material Research Society, Spring meeting, symposium P, (2009) Strasbourg
(poster presentation)
- II J. Musil, P. Novák, R. Čerstvý and Z. Soukup, Tribological and mechanical properties of nanocrystalline TiC/a-C thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 28, (2010) st. 244-249
- III P. Novák, J. Musil, R. Čerstvý, Coefficient of friction and wear of sputtered a-C thin coatings containing Mo, 37th International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films, (2010) San Diego *(poster presentation)*
- IV P. Novák, J. Musil, R. Čerstvý, A. Jäger, Coefficient of friction and wear of sputtered a-C thin coatings containing Mo. *Surface and Coatings Technology* 205, (2010) st. 1486 - 1490
- V J. Musil, M. Hromádka, P. Novák, Effect of nitrogen on tribological properties of amorphous carbon films alloyed with titanium, *Surface and Coatings technology* 255, (2010) 1486-1490
- VI J. Musil, P. Novák, M. Hromádka, R. Čerstvý, Z. Soukup, J. Savkova, Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings, *Surface and Coatings technology*, (2012) *(přijato k publikování)*