

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

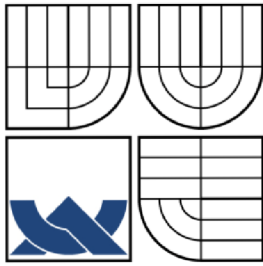
CHARAKTERIZACE NANOSTRUKTUR DEPONOVANÝCH PVD A CVD TECHNOLOGIEMI

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

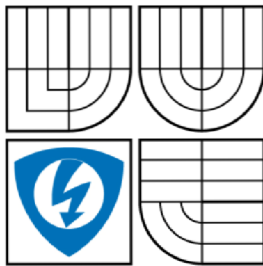
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. TOMÁŠ FOŘT

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY**

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS**

CHARAKTERIZACE NANOSTRUKTUR DEPONOVANÝCH PVD A CVD TECHNOLOGIEMI

**CHARACTERISATION OF NANOSTRUCTURE DEPOSITED BY PVD AND CVD
TECHNOLOGY**

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. Tomáš Fořt

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAROSLAV SOBOTA, CSc.

BRNO 2009

Tato disertační práce byla vypracována v

Ústavu přístrojové techniky AV ČR, v. v. i.,

akreditovaném pro doktorský studijní program

“Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika“

rozhodnutím MŠMT ze dne 13.3.2003,

pod vedením

Ing. Jaroslava Soboty, CSc.

LICENČNÍ SMLOUVA POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Tomáš Fořt
Bytem: Tábor 49, 693 01 Hustopeče u Brna
Narozen/a (datum a místo): 15. 6. 1978 v Příbrami

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00, Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):
- disertační práce
 - diplomová práce
 - bakalářská práce
 - jiná práce, jejíž druh je specifikován jako
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Charakterizace nanostruktur deponovaných PVD a CVD
technologiemi

Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Jaroslav Sobota, CSc.

Ústav: Mikroelektroniky

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v*:

- tištěné formě – počet exemplářů 3
- elektronické formě – počet exemplářů 1

* hodící se zaškrtněte

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 30. 6. 2009

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt

Disertační práce se zabývá mechanickými vlastnostmi tenkých otěru odolných tvrdých vrstev. Představuje metodu dynamického testování tenkých tvrdých vrstev na nově zkonstruovaném prototypu dynamického měřiče otěru. Přináší srovnání se standardními metodami zkoušení vrstev a doplňuje je o nové experimentální výsledky dynamických testů vrstev. V neposlední řadě se zabývá preparačními technikami vrstevových systémů nanosených na různé podložky a jejich charakterizace pomocí optické a elektronové mikroskopie.

Klíčová slova

Dynamický tester otěru tenkých tvrdých vrstev, tvrdé kompozitní vrstvy, PVD, CVD, pin-on-disc, nanoindentace, elektronová mikroskopie,

Abstract

The thesis deals with mechanical properties of thin hard wear-resistant coatings. The work presents a method of dynamic testing of thin hard coatings on a newly constructed prototype of impact wear tester. It provides a comparison with standard methods of layer testing and presents new experimental results of dynamic impact wear test of the coatings. Finally, the thesis covers preparation techniques of thin film systems deposited on various substrates and their characterization using optical and electron microscopy.

Keywords

Dynamic Impact Wear Test, hard composite coatings, PVD, CVD, pin-on-disc, nanoindentation, electron microscopy,

Bibliografická citace

FOŘT, T.: *Charakterizace nanostruktur deponovaných PVD a CVD technologiemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 90 s. Vedoucí doktorské práce Ing. Jaroslav Sobota, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Charakterizace nanostruktur deponovaných PVD a CVD technologiemi“ vypracoval samostatně pod vedením školitele disertační práce Ing. Jaroslava Soboty, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně dne 30. 5. 2009

.....

Ing. Tomáš Fořt

Poděkování

Děkuji vedoucímu disertační práce Ing. Jaroslavu Sobotovi, CSc. z Ústavu přístrojové techniky, AV ČR v.v.i. v Brně za vedení disertační práce a RNDr. Ing. Janu Grossmanovi, CSc. za cenné odborné rady a konzultace při psaní disertační práce. Dále děkuji všem spoluautorům mých publikací a spolupracovníkům v ÚPT AV ČR v.v.i. V neposlední řadě děkuji svým rodičům za podporu a pomoc.

Tato práce vznikla za podpory grantů:

- GAČR(CZ) GA202/07/1669 Depozice termomechanicky stabilních nanostrukturovaných diamantu-podobných tenkých vrstev ve dvojfrekvenčních kapacitních výbojích
- MPO(CZ) 2A-1TP1/031 Příprava a modifikace DLC povlaků pro strojírenské aplikace
- AVČR(CZ) KAN300100702 Vytváření a charakterizace nanostruktur rentgenovými lasery
- MPO(CZ) FR-TI1/603 Implementace efektivní technologie nanášení tenkých pasivačních a antireflexních vrstev do výroby krystalických solárních článků
- MPO(CZ) FR-TI1/118 Nová generace elektrochemických senzorů a biosenzorů s využitím tenkých modifikovaných DLC vrstev
- AVČR(CZ) KAN311610701 Nanometrologie využívající metod rastrovací sondové mikroskopie
- FRVŠ 1360/G1 Měření kapacitních charakteristik na křemíkových solárních článcích

Obsah

1	ÚVOD	11
2	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	13
3	SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	14
3.1	OPTICKÁ MIKROSKOPIE.....	14
3.2	ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	15
3.3	MĚŘENÍ TVRDOSTI MATERIÁLŮ	21
3.4	ZKOUŠKY ADHEZE.....	26
3.5	TRIBOLOGICKÉ TESTY PIN ON DISC	29
3.6	MĚŘENÍ TLOUŠTKY VRSTEV	30
3.6.1	<i>Profilometr</i>	30
3.6.2	<i>Kalotest</i>	33
3.6.3	<i>GDOES</i>	34
3.7	TECHNOLOGIE NANÁŠENÍ TENKÝCH TVRDÝCH VRSTEV.....	35
3.7.1	<i>Fyzikální metody přípravy tenkých vrstev (PVD)</i>	35
3.7.2	<i>Chemické metody přípravy tenkých vrstev (CVD)</i>	38
3.8	MODELOVÁNÍ KONTAKTNÍCH POLÍ POVLAKOVANÝCH SYSTÉMŮ	40
3.8.1	<i>Rozbor kontaktních napětí v elastickém povlaku na elastickém substrátu</i>	41
3.8.2	<i>Únava materiálu</i>	43
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST A VÝSLEDKY	45
4.1	PŘÍPRAVA ŘEZŮ VRSTVAMI	45
4.2	DYNAMICKÝ TESTER OTĚRU TENKÝCH TVRDÝCH VRSTEV	51
4.2.1	<i>Popis přístroje</i> :	51
4.2.2	<i>Metoda hodnocení dosažených výsledků</i>	54
4.3	POROVNÁNÍ SE STANDARDNÍMI DIAGNOSTICKÝMI METODAMI TVRDÝCH VRSTEV.....	58
4.4	POROVNÁNÍ VZORKŮ S VRSTVAMI TiCN NANESENÝMI RŮZNÝMI TECHNOLOGIEMI	66
4.5	HODNOCENÍ VLIVU TEPELNÉ ZÁTĚŽE NA ODOLNOST VRSTEV TiCN DEPONOVANÝCH PACVD TECHNOLOGIÍ PROTI DYNAMICKÉMU NAMÁHÁNÍ	74
4.5.1	<i>Porovnání vrstev na různých substrátech</i>	83
5	ZÁVĚR	85
	SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY	87
	SEZNAM VLASTNÍCH ZDROJŮ	89
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	91
	CURRICULUM VITAE	92
	SEZNAM OBRÁZKŮ	93

1 Úvod

Tvrdé tenké vrstvy deponované magnetronovým naprašováním nebo dalšími technologiemi (jako obloukové odpařování, CVD, PACVD) se používají ve strojírenství na řezné nástroje, například vrtáky, pilky, frézky, závitníky a rychlořezné nože. Otěru odolné vrstvy se také nanášejí na další nástroje jako razníky, formy pro vstřikování plastů a další. Tyto vrstvy mají větší tvrdost a pružnost než samotné nástroje a chrání je proto určitou dobu před opotřebením. Dále se využívají pro zvýšení životnosti elektrických kontaktů v elektrotechnice, energetice a v řadě dalších aplikací. V poslední době jsou vyvíjeny nové povlaky takzvané ultratvrdé kompozity a multivrstvy. Jedná se o struktury povlaků, kde se střídají velmi tvrdé krystalické vrstvy na bázi TiN_x nebo NbN_x a houževnaté amorfní vrstvy, například na bázi C-N nebo Si_3N_4 . Tyto povlaky se vyznačují velkou tvrdostí a odolností vůči mechanickému namáhání. Nanosená vrstva obsahuje tvrdé krystaly v pružné matici. Je odolná proti šíření deformací a trhlin, protože tyto deformace se zastavují na rozmezí krystalické a amorfní fáze. Další výhodou je snížení koeficientu tření, což má za následek snížení ohřevu nástroje. Z toho plyne možnost nepoužívat chladicí kapaliny, to je výhodné z ekonomického, ale i ekologického hlediska. Naopak při použití chladicí kapaliny můžeme výrazně zvýšit řeznou rychlost, a tím i produktivitu. Sníží se opotřebení nástrojů a prodlouží jejich životnost.

V poslední době se otěru odolné vrstvy využívají v zážehových a vznětových motorech pro ochranu ventilů, zdvihátek, vačkových hřídelí a dalších pohyblivých součástí. Vrstvy zde mají za úkol zastoupit mazivo při startování, nebo ho zcela nahradit. Díky nízkému koeficientu tření se daří snižovat spotřebu paliv a snižovat emise. Využití vrstev v motorech se nejprve objevilo ve Formuli 1 pro zvýšení výkonu a životnosti extrémně namáhaných součástí. Dnes je jejich použití v běžně vyráběných automobilech vynuceno splněním emisních limitů stále přísnějších ekologických norem.

Při návrhu vlastností systému substrát - vrstva je nejdůležitější malá rychlost opotřebení a únavová odolnost povlaku. Standardní testovací metody (scratch test, mikrotvrdost, ball-on-disc, pin-on-disc) v tomto případě nedávají ucelenou informaci o chování povlaku v provozních podmínkách, kdy je nástroj dynamicky namáhan. Řešením je dynamická rázová zkouška (Dynamic Impact Wear Test DIWT). První zmínka o tomto způsobu simulace provozních podmínek je uvedena v [1]. U tohoto testu je vzorek se zkoumanou tvrdou vrstvou vystaven opakovaným nárazům sondy zakončené tvrdou kuličkou z karbidu wolframu.

Práce se zaměří na charakterizační metody používané pro vyhodnocování funkčních vlastností vrstev. Zaměření těchto charakterizací souvisí převážně

s mechanickými vlastnostmi tvrdých otěru odolných povlaků deponovaných různými technologiemi. Podrobně bude popsána metoda testování tenkých tvrdých vrstev pomocí dynamického testeru a souvislosti s dalšími charakterizačními metodami.

Dynamický tester vyvinutý na Ústavu přístrojové techniky AV ČR ve spolupráci s Ústavem mikroelektroniky VUT v Brně pracuje na principu elektromagnetického kladívka. Tento tester se skládá ze dvou hlavních částí - mechanické a elektronické. Mechanická část je na první pohled jednoduché konstrukce, avšak jsou na ni kladeny značné nároky na přesnost a odolnost. V průběhu testu je vyžadováno, aby sonda s kuličkou dopadala na určené místo značnou silou (až 600 N) a současně, aby se osa dopadu neodchylovala od požadovaného místa v řádu jednotek mikrometrů. Současně je nutné uvážit, že běžný provoz přístroje se pohybuje v řádu 10^7 úderů za rok. Elektronická část má za úkol zpracovat signály přicházející z piezoelektrického senzoru a současně napájet požadovaným průběhem proudu elektromagnet, kterým je přitahováno kladívko. Celý test je řízen a monitorován prostřednictvím měřicí počítačové karty obsahující A/D a D/A převodníky. Pomocí počítačového programu jsou vyhodnocovány výsledky každého testu pro statistické porovnání mezi dalšími testy se stejnými vstupními parametry.

2 Cíle disertační práce

Předkládaná disertační práce se zabývá především mechanickými vlastnostmi tenkých otěru odolných tvrdých vrstev. Dále se zabývá preparačními technikami vrstevových systémů nanosených na různé podložky a jejich charakterizace pomocí optické a elektronové mikroskopie.

Jednotlivé cíle disertační práce byly stanoveny takto:

1. Zvládnutí unikátní techniky řezů tenkých tvrdých struktur využívaných pro získání informace o struktuře a materiálovém složení povlaků optickou a elektronovou mikroskopií.

2. Stanovení postupů, výběr parametrů dynamického testování povlaků. Pro testování tenkých tvrdých vrstev v dynamickém režimu je nutné navrhnout postup, jakým budou tyto vrstvy testovány a vyhodnocovány, a jaké parametry budou nejlépe vypovídat o testovaných systémech. Navrhnout odpovídající výstupy této metody, které budou použitelné hlavně pro výrobce tvrdých otěru-odolných povlaků.

3. Porovnání dynamické metody testování se standardními metodami diagnostiky mechanických vlastností tvrdých vrstev. Tato dynamická metoda bude srovnána se standardními tribologickými diagnostickými metodami jako pin-on-disc, nanoindentační metody, měření adheze nepodchycující dynamické chování systému.

4. Použití navržených diagnostických postupů pro charakterizaci tvrdých otěruvzdorných vrstev vytvořených různými depozičními technologiemi v aplikacích, kde je systém podložka-vrstva dynamicky zatěžován.

5. Vyhodnocení vlivu tepelné zátěže na dynamické chování systému vrstva - podložka. Vyhodnocení vlivu rozdílných vrstev na identických podložkách a vyhodnocení vlivu rozdílných podložek ovrstvených identickými povlaky na dynamické chování tohoto systému.

3 Současný stav problematiky

Pro pochopení problematiky diagnostiky tenkých tvrdých vrstev je třeba seznámit se s určitým okruhem standardně používaných diagnostických metod a přístrojů. Na začátek je vhodné zmínit se o mikroskopii a mikroskopech, základním prostředkem pozorování a dokumentace, v tomto případě například struktury a povrchu charakterizovaných vrstev.

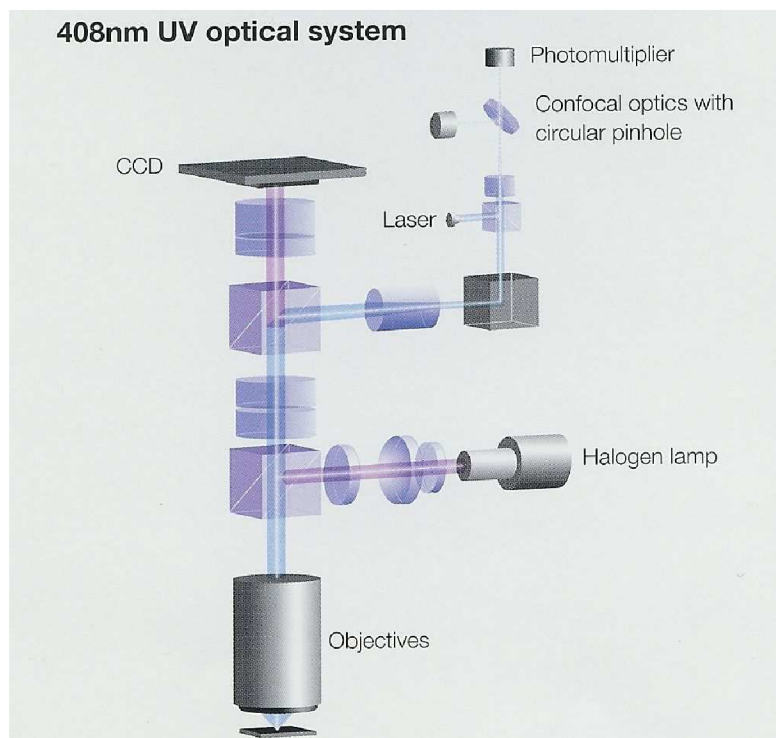
3.1 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie, historicky nejstarší, vychází ze zákonů optiky a používá skleněné čočky sestavené do objektivu a okuláru. Optický mikroskop je zařízení ke sledování drobných předmětů v optickém oboru za pomoci soustavy čoček. Vynalezen byl v roce 1590 H. Janssenem a jeho synem v Holandsku.

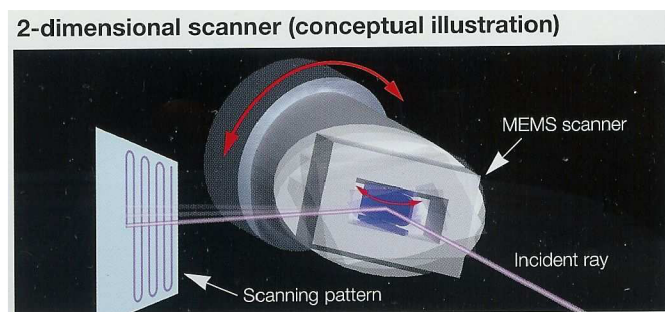
Dnešní optické mikroskopy pro materiálové vědy používají řadu optických metod pro zvýšení kontrastu strukturních součástí materiálů. Optické metody jsou zejména světlé a tmavé pole, polarizované světlo, fázový kontrast, interferenční kontrast a použití filtrů [2].

Do skupiny optických mikroskopů lze zařadit i mikroskop konfokální. Jedná se o optický mikroskop, který má vyšší rozlišovací schopnost danou detekcí světla pouze z ohniskové roviny objektivu. Konfokální mikroskopy jsou dvojího typu. První používá rotující Nipkowův kotouč s mnoha clonkami a druhý typ používá vychylovací zařízení MEMS (Micro Electro Mechanical System) pro skenování laserovým paprskem v rovině X a Y znázorněné na obrázku 3.1.2. Zástupcem konfokálních mikroskopů s vychylováním laserového paprsku je například Olympus LEXT OLS3100. Jako zdroj světla se používá polovodičového laseru o vlnové délce 408 nm. Paprsek laseru je fokusován na clonku, prochází objektivem a dopadá na vzorek. Odražené světlo prochází zpět objektivem, dále je zaostřeno do další clonky a dopadá na fotonásobič. Toto uspořádání zajistí, že bude detekováno světlo pouze z ohniskové roviny objektivu. Posouváním objektivu v rovině Z získáme několik desítek až stovek řezů, ze kterých se následně vypočítá výsledný obraz. Tímto postupem také získáme informaci o poloze jednotlivých bodů v rovině Z a dostaneme tak trojrozměrný snímek povrchu, využitelný pro měření profilů a drsnosti. Mikroskop LEXT OLS3100 obsahuje i zdroj bílého světla pro zobrazení barevných snímků. Kombinací barevných snímků a informací o poloze jednotlivých bodů v rovině Z je možné vytváření barevných snímků s velkou hloubkou ostrosti. Výrobce udávané zvětšení se pohybuje od 120x až 14400x a rozlišení v rovině X a Y v konfokálním

módu je 120nm a v ose Z 40nm, což jsou mezní hodnoty pro použitý objektiv 100x. [3] Optické uspořádání mikroskopu je na obrázku 3.1.1.



Obrázek 3.1.1. Optické uspořádání mikroskopu LEXT OLS3100



Obrázek 3.1.2. Zařízení pro vychylování laserového svazku ve dvou osách.

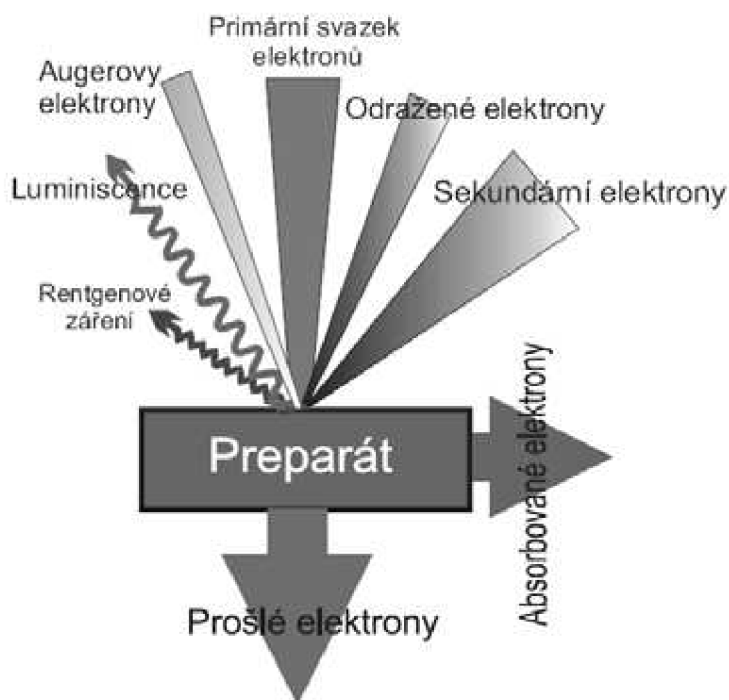
Díky možnosti přesného a reprodukovatelného měření ve 3D můžeme mikroskop použít pro měření tloušťky vrstev, topografie povrchu, drsnosti povrchu, velikosti zrn v metalografických výbrusech a další.

3.2 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie slouží k zobrazování a studiu mikrostruktury objektů. Na základě fyzikální tvorby obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, a to na transmisní elektronovou mikroskopii (TEM - Transmission electron microscopy) a rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM - Scanning electron microscopy).

Interakce primárních elektronů se vzorkem

Během interakce primárních elektronů se vzorkem dochází ke srážkovým procesům. Ty je možné dělit (podle zákonů zachování energie a hybnosti) na pružné a nepružné. O pružném rozptylu mluvíme v případě, kdy primární elektrony změni pouze směr a zachovávají si svou původní energii a hybnost. U nepružného rozptylu dochází k předání části energie atomům látky, které mohou proces opakovat a tvoří další elektrony. Možné fyzikální signály vyvolané dopadem primárního elektronového svazku jsou zobrazeny na obrázku 3.2.1. Všechny druhy signálů, s výjimkou rentgenového záření a Augerových elektronů (AE), nesou informaci o morfologii vzorku. Pro chemickou analýzu se využívají AE, zpětně odražené elektrony (BSE), katodoluminiscence a rentgenové záření. Pokud je požadována informace o krystalografii vzorku, využívají se BSE, procházející elektrony a rentgenové záření.



Obrázek 3.2.1. Druhy signálu vyvolané dopadem primárních elektronů [4].

Nositeli informace o chemické vazbě jsou AE a rentgenové záření. Sekundární elektrony mohou nést navíc informaci o elektromagnetických vlastnostech vzorku. V závislosti na druhu zpracovávaného signálu můžeme dostat informace o povrchové topografii, lokálních změnách v materiálovém složení a celé řadě fyzikálních vlastností vzorku. Z energetického hlediska dělíme elektrony, které se emitovaly ze vzorku, na zpětně odražené elektrony (BSE) a sekundární elektrony (SE). Stanovená hranice mezi SE a BSE je 50eV [5].

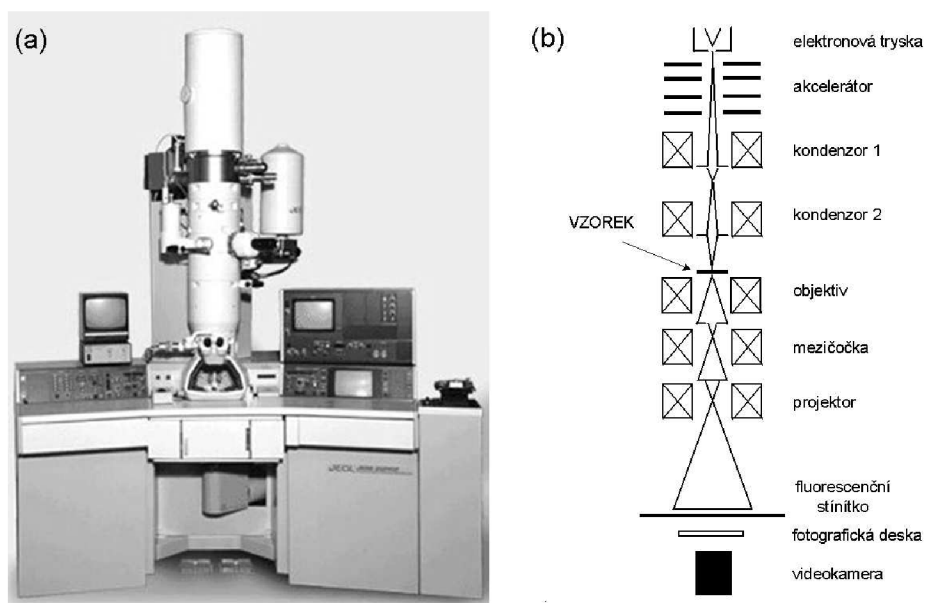
Transmisní elektronový mikroskop (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop je možné popsat jako složité technické zařízení, které umožňuje pozorování preparátů do tloušťky 100 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností.

Popis mikroskopu

V základní skříni mikroskopu je umístěná řídicí elektronika a vakuový systém. V tubusu mikroskopu se nachází elektronová tryska, akcelerator elektronů, magnetické čočky osvětlovací a zobrazovací soustavy, pozorovací komora. V celém objemu tubusu je udržováno vysoké vakuum.

Jako elektronová tryska sloužila obvykle katoda ze žhaveného wolframového vlákna, v dnešních moderních zařízeních bývá již nahrazena jinými materiály, které mají nižší výstupní práci pro emisi elektronů (např. LaB6). Podstatně menší velikost zdroje elektronů, vyšší koherenci, vyšší monochromaticnost a asi 1 000× vyšší směrovou proudovou hustotu mají autoemisní elektronové trysky (field emission gun – FEG). Nevýhodou těchto zdrojů elektronů je nutnost dosažení ultravakua, řádu 10^{-7} až 10^{-8} Pa. Další důležitou částí mikroskopu je objektivová čočka. Na její kvalitě závisí rozlišovací schopnost, a tedy rozsah možností použití mikroskopu [6].

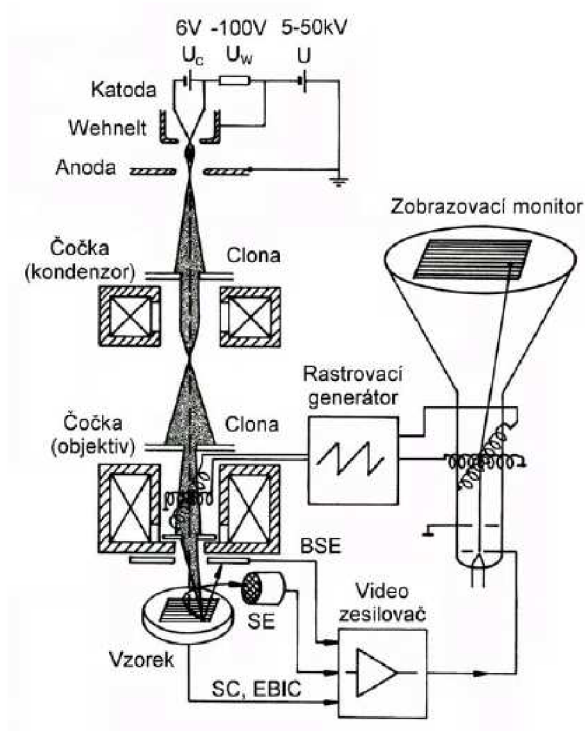


Obrázek 3.2.2. Transmisní elektronový mikroskop (a) zařízení, (b) schéma TEM [6].

Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop (SEM)

Mikrostruktura je v rastrovacím elektronovém mikroskopu studována ve vakuu pomocí elektronového svazku. Optická soustava u SEM se skládá z osvětlovacího systému, kam patří elektronová tryska a kondenzor. Zobrazovací systém tvoří vychylovací cívkky a objektiv. Dalšími komponentami SEM jsou detektor, modulační systém, obrazovka a výpočetní technika.

Elektrony jsou emitovány z katody. Emise je založena na dvou procesech, autoemisi a termoemisi. Zdroje elektronů mohou být dále autoemisní, termoemisní a Schottkyho. Emitované elektrony jsou urychlovány elektrostatickým polem v elektronové trysce. Termoemisní elektronovou trysku tvoří katoda, Wehneltův válec a anoda. Elektronový svazek vycházející z katody je upravován a zaostřován elektromagnetickými čočkami a následně rozmítán po povrchu vzorku. Elektrony interakcí s hmotou vyrážejí ze vzorku elektrony, nebo se samy odrážejí. Signální elektrony jsou vhodným potenciálem přitahovány na detektor, který vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému [5].

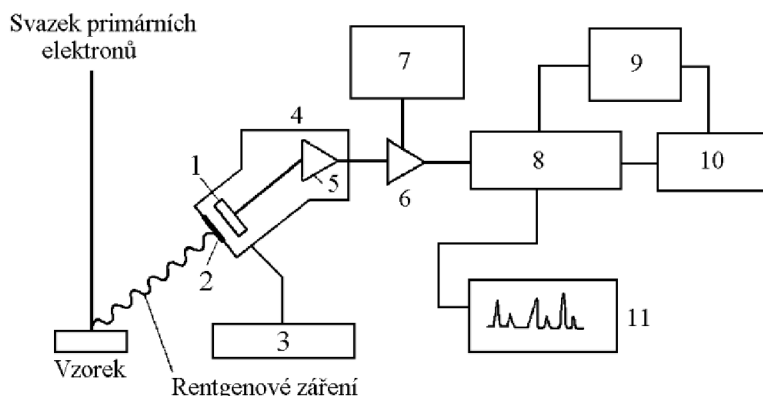


Obrázek 3.2.3. Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [4].

Analýza ED (Energiově disperzní metoda)

Součástí moderních elektronových mikroskopů jsou i různé analyzátory sloužící ke studiu složení zkoumaných látek. Často se setkáváme s energiově disperzními analyzátory.

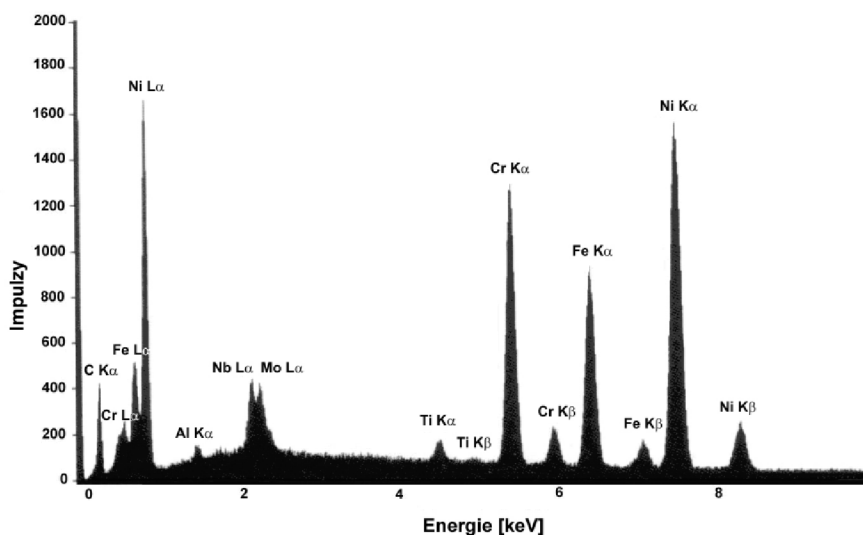
Energiově disperzní analyzátor přiřazuje každému prvku spektrální čáru na základě její energie. ED zařízení je schématicky znázorněno na obrázku 3.2.4.



Obrázek 3.2.4 Blokové schéma ED analyzátoru [7].

1- Si(li) detektor, 2- okénko propustné pro rentgenové záření, 3 - napájecí zdroj, 4 - kryostat, 5- předzesilovač, 6- zesilovač, 7- obvod odstranění nakupení impulsů, 8 - analogově digitální konvertor a mnohakanálový analyzátor, 9- výstupní zařízení (tiskárna), 10- počítač, 11- monitor

Analyzovaný bod na povrchu vzorku, do něž dopadá tenký elektronový svazek je zdrojem vyzařování celého rentgenového spektra (spojitého i charakteristického) do prostoru nad vzorkem. Pod určitým pevným úhlem η (tzv. výstupní úhel, např. 40°) vzhledem k rovině povrchu vzorku je na tento bod nasměrován polovodičový detektor. Na něj dopadají ze vzorku rentgenová kvanta, která jsou detekčním systémem přeměněna na elektrické impulsy, jejichž amplituda je úměrná energii dopadajících rentgenových kvant. Tyto impulsy jsou poté v analogově digitálním konvertoru převedeny do digitálního tvaru a vedeny do mnohakanálového analyzátoru. Do každého kanálu jdou jen impulsy odpovídající určité energii rentgenových kvant (energetické kanály jsou volitelné po 10 eV anebo 20 eV). V mnohakanálovém analyzátoru pak dochází po určitou, předem zvolenou, dobu t (doba sběru spektra) k jejich načítání. Tímto způsobem dostaneme v mnohakanálovém analyzátoru celé, z analyzovaného bodu vzorku vyzářené rentgenové spektrum (spojité a na něj superponované charakteristické). Příklad tohoto spektra zobrazeného na monitoru ED analyzátoru je na obrázku 3.2.5. Toto spektrum lze kvalitativně i kvantitativně zpracovat počítačem, tj. vyhodnotit, které prvky jsou v analyzovaném bodě přítomny a v jakém množství.



Obrázek 3.2.5. Ukázka spektra z ED analyzátoru [7].

Výhodou ED analyzátoru je velká rychlost (řádově desítky až stovky sekund) získání a vyhodnocení celého rentgenového spektra najednou. Jeho nevýhodou je horší spektrální rozlišení (cca 130 - 140 eV u Si(Li) detektorů a 110 - 120 eV u Ge detektorů), které v některých případech těsně se překrývajících spektrálních čar různých prvků způsobuje neschopnost tyto prvky od sebe rozlišit. Starší typy ED analyzátorů využívaly pro svou činnost tzv. průmyslové počítače, protože v době jejich vzniku neexistovaly dnešní počítače typu PC. Proto se i konstrukce ED analyzátorů a zejména řídicích a vyhodnocovacích počítačů včetně zobrazovacích a výstupních jednotek od různých výrobců vzájemně lišily a jejich jednotlivé části nebyly zaměnitelné. V současné době jsou rozdíly spíše jen v části detektoru a vlastního analyzátoru, zatímco řídicí a vyhodnocovací činnost provádí klasický počítač, a to včetně monitoru a výstupních jednotek [7].

3.3 Měření tvrdosti materiálů

Testy k určení tvrdosti materiálů lze dělit do dvou základních skupin podle způsobu zatěžování vzorku (statické a dynamické), či podle deformace zkoumaného povrchu (elastické a plastické).

Tabulka 3.3.1. Metody měření tvrdosti

Metody měření tvrdosti		
Staticko - plastické	Dynamicko - plastické	Dynamicko - elastické
Brinell	Poldi kladívko	Shoreho skleroskop
Vickers	Bau mannovo kladívko	Duroskop
Rockwell		

Jako škála hodnocení tvrdosti slouží nejčastěji Mohsova stupnice, která se skládá z deseti hodnot, kterým je přiřazen odpovídající přírodní materiál.

Tabulka 3.3.2. Mohsova stupnice tvrdosti rozšířená o další materiály

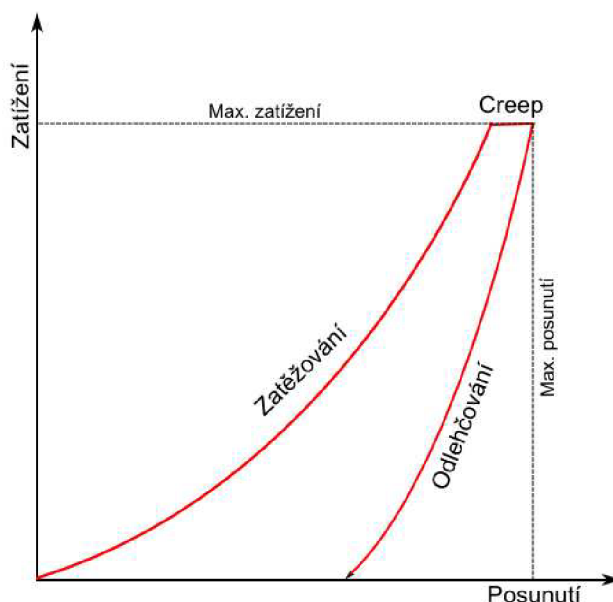
č.	Mhos	Materiál	Chemický vzorec	Tvrlost [GPa]
1	1	Mastek	$Mg_3Si_4O_{10}.Mg(OH)_2$	0,02-0,1
2	2	Sádrovec	$CaSO_4.2H_2O$	0,3-0,8
3		Sůl	NaCl	0,3-0,9
4	3	Kalcit-Vápenec	$CaCO_3$	0,6-1,0
5		Galenit	PbS	1,1-1,5
6	4	Fluorit	CaF_2	1,6-2,6
7	5	Apatit	$Ca_5(PO_4)_3(Cl,F,OH)$	2,5-5,4
8		Scheelit	$CaWO_4$	5,5-7,0
9	6	Ortoklas-Živec	$KAlSi_3O_8$	4,5-7,1
10		Magnetit	Fe_3O_4	6,0-8,5
11	7	Křemen	SiO_2	10,0-12,5
12	8	Topaz	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$	14,0-18,0
13		Karbid wolframu	WC	17,5-18,5
14	9	Korund	$\alpha-Al_2O_3$	20-24
15		Karbid titanu	TiC	30-34
16		Bór	B	34-36
17		Karbid křemíku	SiC	38-41
18		Karbid bóru	$B_{12}C_3-B_{13}C_2$	40-48
19		Nitrid bóru	$\beta-BN$	70-80
20		Polykrystalický Diamant	C	80-90
21	10	Diamant	C	90-100

Mohsova stupnice však není praktická pro použití v technických oborech (užívá se v mineralogii), a proto se zavádějí jiné stupnice, které dávají vypovídající hodnocení pro zvolené měření. V tabulce 3.3.2 je Mohsova stupnice rozšířená o další materiály [30], především v oblasti tvrdých materiálů mezi korundem a diamantem.

Nanoindentace

Diagnostická metoda spočívající v řízeném zatěžování diamantového hrotu o přesně definovaném tvaru a rozměrech, který proniká do vrstvy (hloubka řádově nanometry), se nazývá nanoindentace. Pomocí tohoto testu lze určit tvrdost nanosených vrstev a jejich modul pružnosti, tedy elastické vlastnosti materiálu. Tyto veličiny určujeme z indentační křivky, která vzniká kontinuálním monitoringem zátěžové síly a polohy indentoru (metoda DSI „Depth Sensing Indentation“).

Nanoindentace se obvykle skládá ze tří fází. Nejdříve probíhá tzv. zátěžová část testu, kde je monitorováno řízené pronikání hrotu do vrstvy. Poté následuje tzv. „creep“, tedy maximální zatížení povlaku po určitou dobu. Poslední fází je řízené odlehčování zátěže až na nulovou hodnotu. Charakteristický tvar indentační křivky je ilustrován na obrázku 3.3.1.



Obrázek 3.3.1. Indentační křivka

Aby byly naměřené hodnoty vypovídající, musíme zajistit homogenitu fáze (alespoň v určitém objemu) a rovinný povrch vrstvy. Hroty, které pronikají do objemu zkoumaného materiálu mohou mít různý tvar. Nejčastěji se setkáváme se sférickým, pyramidálním (trojboká pyramida - Berkovich) či jehlanovým (čtyřboký jehlan - Vickers) tvarem.

Tvrdost materiálu H je definována jako odpor, který materiál klade proti vnikajícímu tělísku, tedy indentoru. Obecně lze tvrdost popsat následující rovnicí:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}$$

kde v čitateli je vynášena maximální hodnota zátěžové síly a ve jmenovateli kontaktní plocha.

K popisu tuhosti materiálu se užívá veličina zvaná elastický modul E . Její výpočet se provádí pomocí složitých numerických modelů (obvykle metodou konečných prvků). Efektivní modul pružnosti je definován jako:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

kde index i označuje indektor a ν je Poissonovo číslo.

Vickersova tvrdost

V této disertační práci byl použit jako indentor diamant ve tvaru jehlanu, jehož vrcholový úhel je 136° . Pro výpočet tvrdosti poté platí:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}$$

$$A = \frac{d^2}{2 \sin(\alpha/2)}$$

$$H_v \cong 1,854 \frac{F_{\max}}{d^2}$$

kde A je plocha vtisku, F je maximální síla zátěže působící na materiál, d je aritmetický průměr délek úhlopříček zbylého vtisku a α je vrcholový úhel (136°).

Analýzou zatěžovacích a odlehčovacích křivek lze určit tyto veličiny, které popisují materiál:

Univerzální tvrdost H_u , která v sobě zahrnuje jak elastickou, tak plastickou deformaci materiálu a lze ji určit z následujícího vztahu (h_{\max} je maximální hloubka vtisku zatíženého indentoru) :

$$H_u = \frac{F}{26,43h_{\max}^2}$$

Plastickou tvrdost H_{pl} , která nám vypovídá o odporu materiálu k plastické deformaci:

$$H_{pl} = \frac{F_{\max}}{26,43h_r^2}$$

kde h_r je průsečík tečny sestavené na odlehčovací křivce v bodě F_{\max} a osy hloubky vtisku, neboli

$$h_r = h_{\max} - \frac{F}{dF/dh}$$

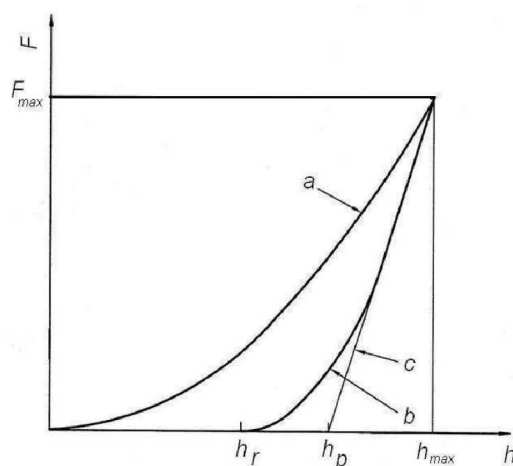
Efektivní modul pružnosti Y_{HU} nebo taktéž označovaný jako modul elastické vratnosti, který nahrazuje Youngův modul pružnosti a je dán:

$$\frac{1}{Y_{HU}} = \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_{dia}^2}{E_{dia}}$$

kde

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dF / dh_{(max)}}{\sqrt{A}}, \quad A = 26,43h_{max}^2$$

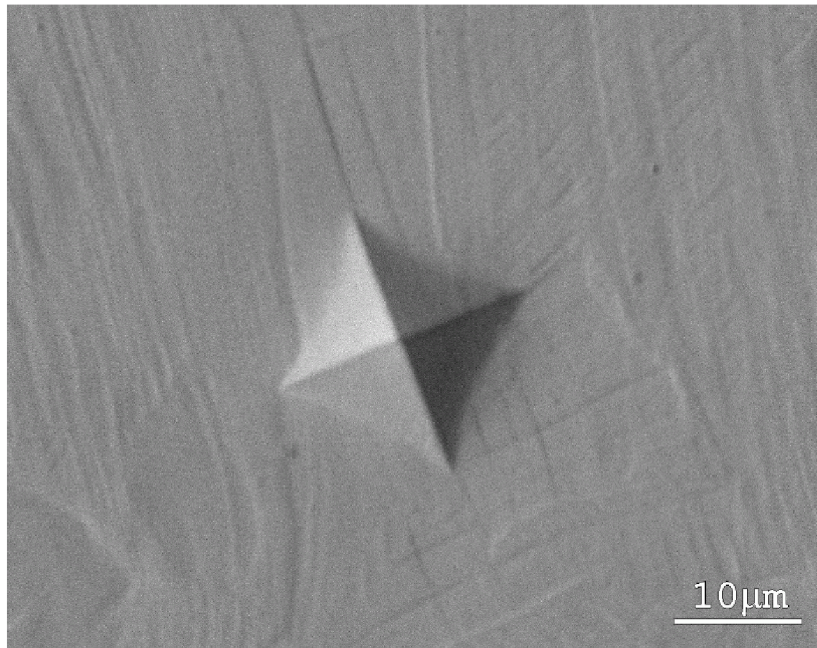
kde E_r nazýváme redukovaný elastický modul, ν_{dia} je Poissonovo číslo pro diamant a E_{dia} je Youngův modul pružnosti pro diamant. $dF/dh_{(max)}$ je směrnice tečny k odlehčovací křivce, a to na začátku odlehčování, kdy je průběh této křivky téměř lineární.



Obrázek 3.3.2. Graf popisující průběh vtiskového testu [8]

a - zatěžovací křivka, b - odlehčovací křivka, c - tečna k odlehčovací křivce při F_{max} , h_r - plastická hloubka po úplném odlehčení, h_p - redukovaná hloubka vtisku, je to průsečík tečny c a osy h , h_{max} - hloubka dosažená při zátěži F_{max} .

Z výše uvedeného stručného popisu lze říci, že nanoindentační měření jsou nezbytná k určení elastických vlastností materiálů v malých objemech, jakými jsou například námi zkoumané tenké vrstvy. Tato testovací metoda se neustále rozvíjí jak z hlediska vývoje stále dokonalejších zařízení, tak i v oblasti zpracování a vyhodnocování naměřených dat stále dokonalejšími programy. Interpretace získaných výsledků však není zcela jednoznačná, jelikož je možné využít řadu modelů, jejichž platnost však není jednoznačná.



Obrázek 3.3.3 Ukázka povrchu vrstvy po nanoindentaci Vickersovým hrotem.[38]

Měřicí zařízení

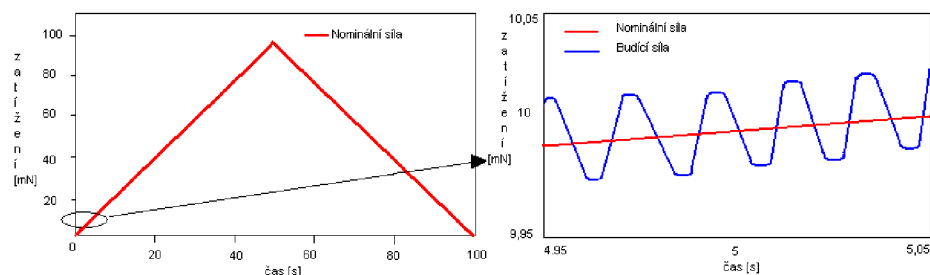
V této práci byly vrstvy testovány na zařízení NanoIndenter XP s přídatným modulem CSM s použitím Berkovičova indentoru (pravidelný trojboký jehlan).



Obrázek 3.3.4 Zařízení NanoIndenter XP

Zařízení umožňuje zatížení materiálu v rozmezí $(10^{-6} - 10)$ N s přesností $0,05 \mu\text{N}$, maximální hloubka proniknutí indektoru do materiálu je $500 \mu\text{m}$ s rozlišením $0,01 \text{ nm}$.

Přídavný modul CSM (continuous stiffness measurement - kontinuální měření tuhosti) umožňuje měřit kontaktní tuhost kontinuálně v průběhu zatěžování. Při metodě CSM je k primárnímu zatížení superponováno velmi malé oscilační zatížení s frekvencí $0,05 - 200 \text{ Hz}$ a amplitudou $60 \text{ nN} - 300 \text{ mN}$:

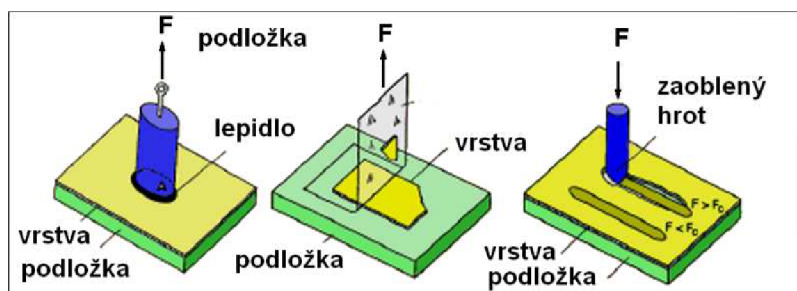


Obrázek 3.3.5 Grafy měření NanoIndentorem XP

Přístroj zaznamenává a analyzuje odezvu materiálu na tento způsob zatěžování, takže lze zaznamenat hloubkové změny hodnot nanotvrdosti a indentačního modulu pružnosti v průběhu pronikání indektoru do materiálu.

3.4 Zkoušky adheze

Jednou z hlavních vlastností tenkých vrstev je jejich adheze, tedy přilnavost vrstvy k substrátu. Základní a nejrozšířenější testování adheze je vrypová zkouška, tzv. „Scratch test“. V praxi se používá několik dalších testů adheze, jedním z nich je test adheze pomocí lepící pásky. Dalším je pomocí válečku přilepeného epoxidovým lepidlem. Oproti Scratch testu jsou vhodné převážně pro vrstvy s adhezí nižší než je adheze lepidla na pásce nebo válečku. V tomto ohledu je vrypová zkouška vhodnější pro testování adheze vrstev než zkoušky s lepící páskou a přilepeným válečkem.

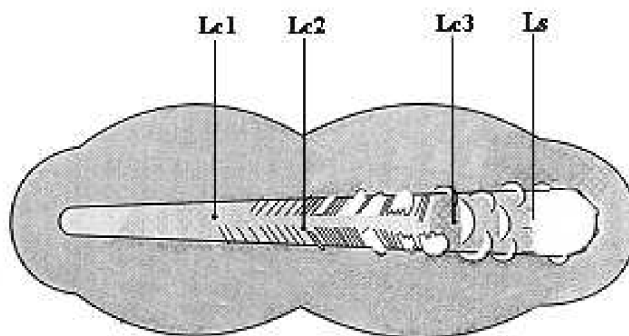


Obrázek 3.4.1. Metody zkoušek adheze vrstvy k podložce

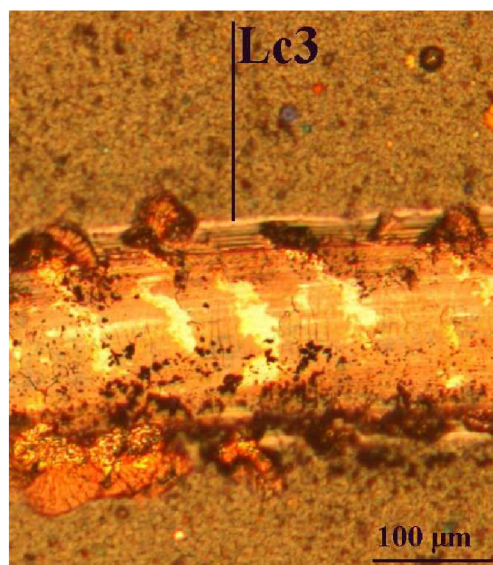
Vrypová zkouška probíhá plynulým zatěžováním indektoru, který se pohybuje rovnoběžně s rozhraním vrstva – substrát. Indektor proniká do vzorku a vytváří vryp. Tímto se na rozhraní vrstvy se substrátem generuje pnutí a při určité hodnotě zatížení

dojde k odtržení vrstvy od substrátu. Tato kritická hodnota udává míry adheze dané vrstvy.

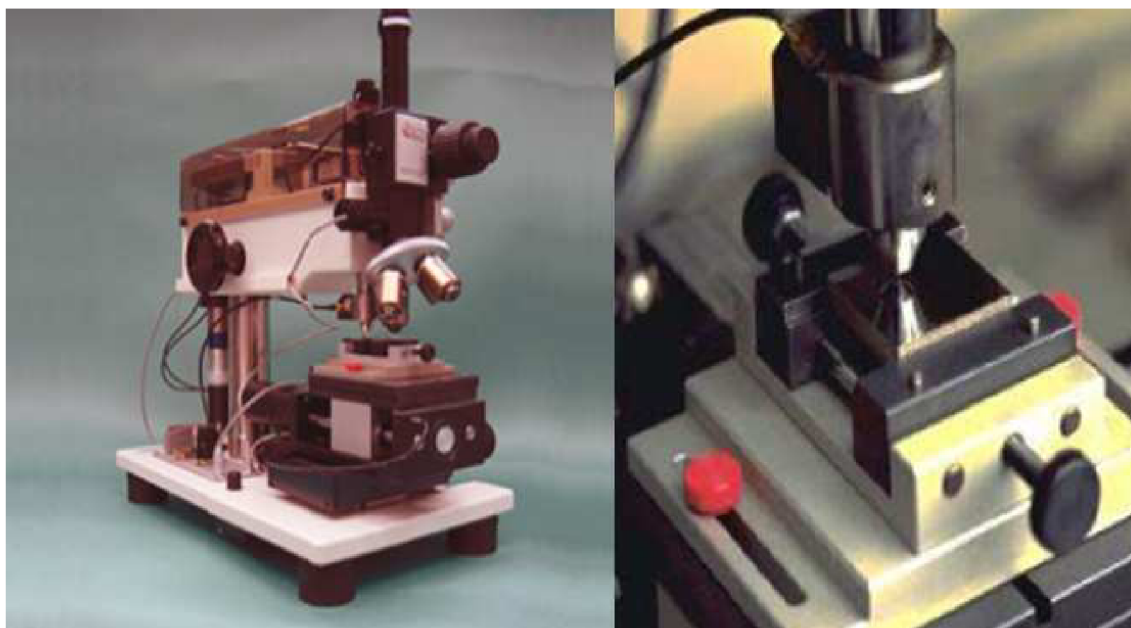
Často je adheze vrstev popisována kromě kritické hodnoty zatížení L_s i dalšími hodnotami, při kterých nedochází ještě k odštěpení vrstvy od substrátu. Z praktického hlediska je výhodné znát i míru zatížení, při které došlo k prvnímu porušení vrstvy L_{c1} , k porušení vrstvy většího rozsahu L_{c2} a k prvnímu odhalení substrátu L_{c3} .



Obrázek 3.4.2. Kvalitativní popis stupňů zatížení materiálu [9]



Obrázek 3.4.3. Ukázka v zorku po vrypové zkoušce [9]

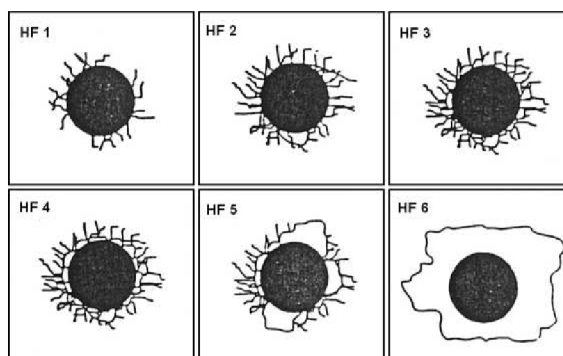


Obrázek 3.4.4. Zařízení na provádění vrypové zkoušky[14]

Přístroj zaznamenává průběh normálové F_n a tangenciální síly F_t působící na indentor, hodnoty koeficientu tření $\mu = F_t / F_n$ a signál akustické emise (AE elastické vlny generované uvolněním energie vnitřně vázané ve struktuře materiálu).

Hodnotu kritického zatížení L_c , při níž dojde k porušení vrstvy, lze zjišťovat několika způsoby: pomocí připojeného optického mikroskopu, popř. pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, doplněné o zpracování zaznamenaných závislostí koeficientu tření a signálu akustické emise na normálovém zatížení.

Dalším testem adheze vrstev je „Mercedes test“ – jedná se o statickou zkoušku, kdy se do vzorku s vrstvou vtlačuje indentor (Rockwell) silou 1500N. Na rozhraní po vtisku vzniká pnutí, kde se tvoří drobné trhliny. Pro vyhodnocení testu se používá mikroskop a tabulka rozdělující vzniklé poškození do šesti tříd. První třída popisuje jen drobné prasklinky, další pak vzrůstající stupeň poškození a poslední pak selhání adheze. Jako vyhovující se považují vzorky ve třídě HF 1 až HF 3.



Obrázek 3.4.5. Rozdělení do adhezních tříd pro hodnocení vrstev Mercedes testem

3.5 Tribologické testy Pin on disc

Tato kvalitativní zkouška slouží k určení hodnoty koeficientu tření určité materiálové dvojice. Tato metoda je důležitá z hlediska popisu zkoumaného materiálu a určuje oblast jeho použití.

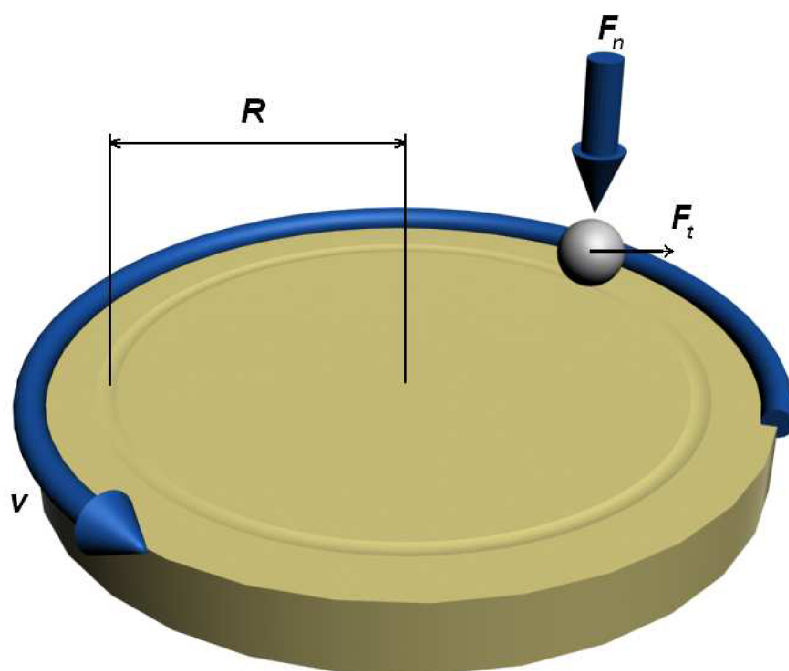
Tření je definováno jako odpor proti vzájemnému pohybu dvou těles v oblasti styku jejich povrchů v tangenciálním směru. Koeficient tření μ je určen podle Coulombova vztahu [10]:

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}$$

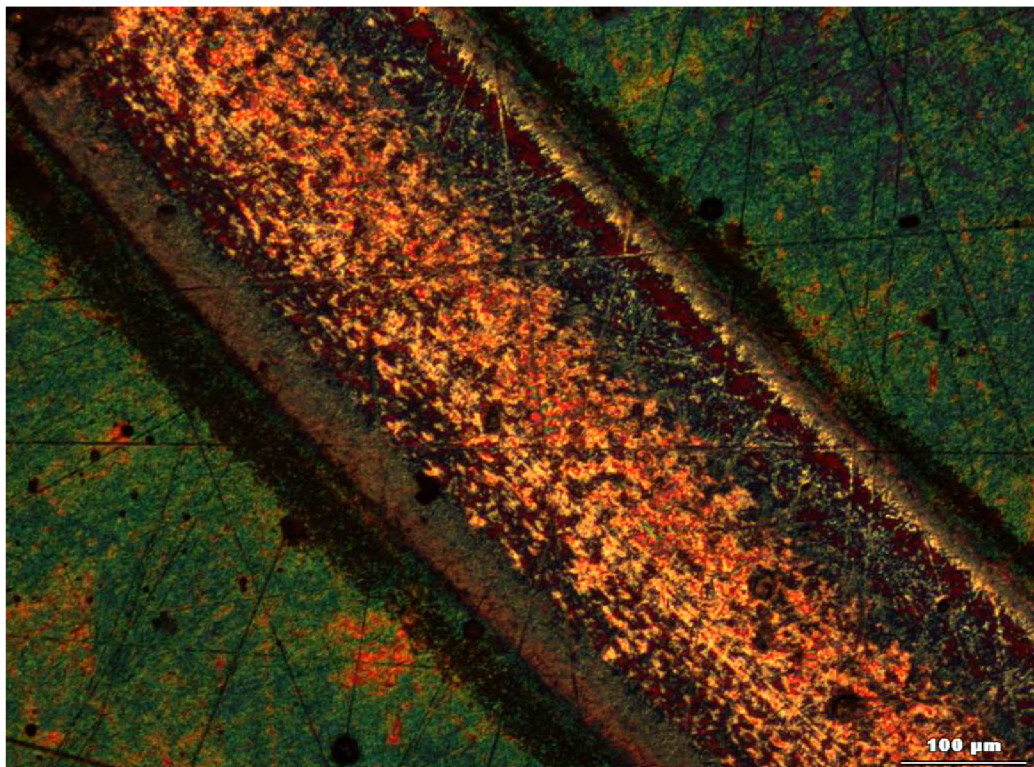
Kde F_t je třecí síla působící proti směru pohybu

F_n je normálové ztížení působící kolmo k směru pohybu.

Měřicí metoda spočívá ve vtlačování pevně uchyceného tělíska (označováno jako PIN, různých tvarů i materiálů) definovanou silou do zkoumaného vzorku, který se otáčí určitou rychlostí viz. obrázek 3.5.1. Po ukončení testu se analyzuje míra opotřebení PIN tělíska, rozsah poškození materiálu a průběh koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů.



Obrázek 3.5.1. Test PIN on DISC



Obrázek 3.5.2 Vzorek po testu PIN on DISC [43]

3.6 Měření tloušťky vrstev

Jedním z důležitých parametrů vrstev je jejich tloušťka. Pokud mluvíme o tenkých vrstvách, tak předpokládáme, že tyto vrstvy mají celkovou tloušťku v rozmezí od desítek nanometrů do jednotek až desítek mikrometrů. Velmi často se na ochrannou tenkou vrstvu musíme dívat jako na systém, který spolu se substrátem tvoří jeden funkční celek. Tento vrstvý systém se skládá z několika jednotlivých vrstev, které jsou z různých materiálů a mají různou funkci. Od substrátu, po kterém vyžadujeme určitou pevnost a tuhost, následují obvykle mezivrstvy zabraňující šíření trhlin a zlepšující adhezi funkčních vrstev, které mají vysokou odolnost vůči opotřebení, nízký koeficient tření, popřípadě korozní odolnost. Je patrné, že měření tloušťky takových systémů není zcela triviální. Dále bude popsáno několika způsoby měření na jednotlivých přístrojích.

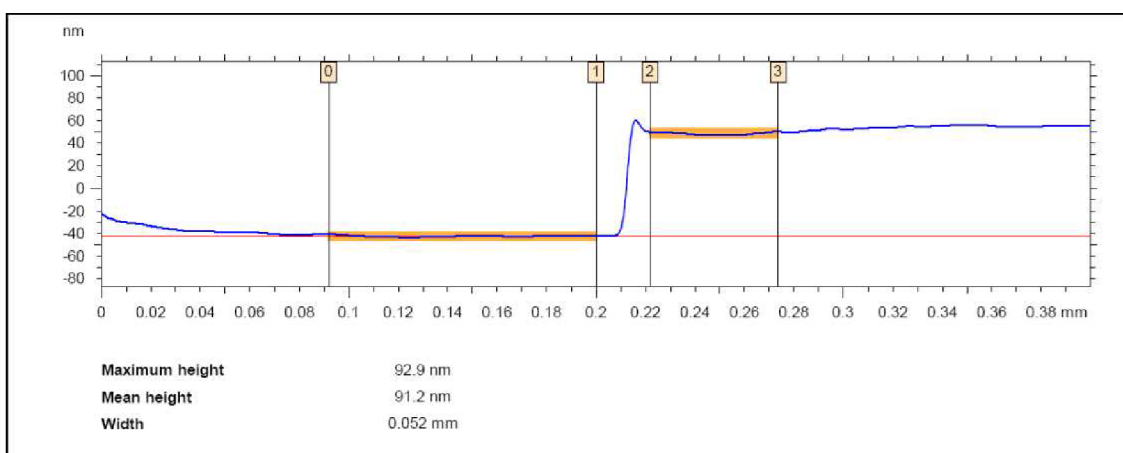
3.6.1 Profilometr

Jedná se o zařízení pro kontaktní, nebo bezkontaktní měření profilů, popřípadě trojrozměrných map povrchu. V případě kontaktního profilometru je sondou měřící diamantový hrot kuželového tvaru a poloměru křivosti, například 0,0125 mm, kterým se pohybuje po povrchu. Poloha tohoto hrotu je snímána induktivním, případně

kapacitním snímačem. Tento hrot je přitlačován ke vzorku nastavitelnou malou silou (10 až 30 μN).

Bezkontaktní profilometry používají laseru nebo bílého světla a pracují většinou na interferenčním nebo konfokálním principu. V některých přístrojích je možné použití jak kontaktního tak bezkontaktního měření.

Pro měření tloušťky vrstvy potřebujeme na vzorku vytvořit schod, popřípadě mít nějaké místo, kde je ostré rozhraní mezi podložkou a vrstvou. V některých případech můžeme takový schod vytvořit pomocí vhodného maskování vzorku před depozicí. V případě již hotového vzorku, bez připraveného schodu, lze vytvořit měřicí místo vrypem, případně selektivním leptáním. Pro měření tloušťky tenkých vrstev (v řádu desítek nanometrů) je důležité, aby podložka měla dostatečně malou drsnost. Velká drsnost povrchu by působila velkou nepřesnost měření nebo by měření tímto způsobem zcela znemožnila.



Obrázek 3.6.1. Příklad měření tloušťky vrstvy profilometrem Talystep

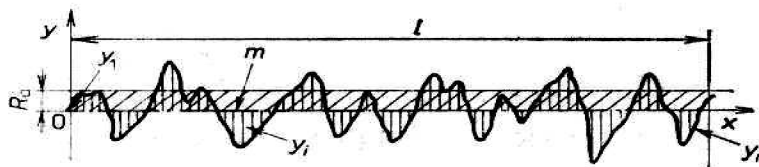
Profilometru se také využívá při měření drsnosti, profilů po scatch testu, odstraněného materiálu po tribologickém testu „Pin-on-dic“, kráteru po dynamickém testu otěru a v dalších indentačních testech.

Při měření drsnosti vycházíme z těchto zvedených veličin:

R_a - průměrná aritmetická úchylka profilu drsnosti

aritmetický průměr odchylek profilu drsnosti od střední čáry profilu drsnosti uvnitř vyhodnocované délky.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad \text{nebo} \quad R_a \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y(x_i)|$$

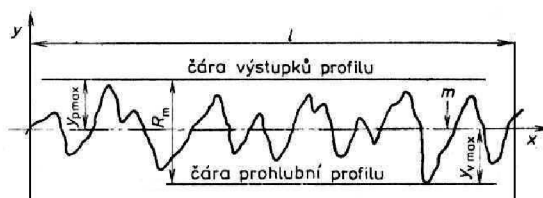


Obrázek 3.6.2. Průměrná aritmetická úchylka profilu drsnosti [11]

R_t - celková výška profilu drsnosti

součet výšky nejvyššího výstupku a nejnižší prohlubně profilu drsnosti povrchu uvnitř vyhodnocované délky.

$$R_t = y_{p\max} + y_{v\max}$$

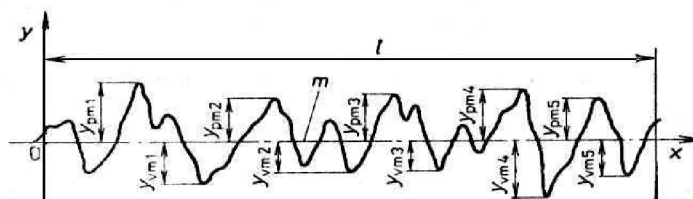


Obrázek 3.6.3. Celková výška profilu drsnosti [11]

R_z - největší výška profilu drsnosti

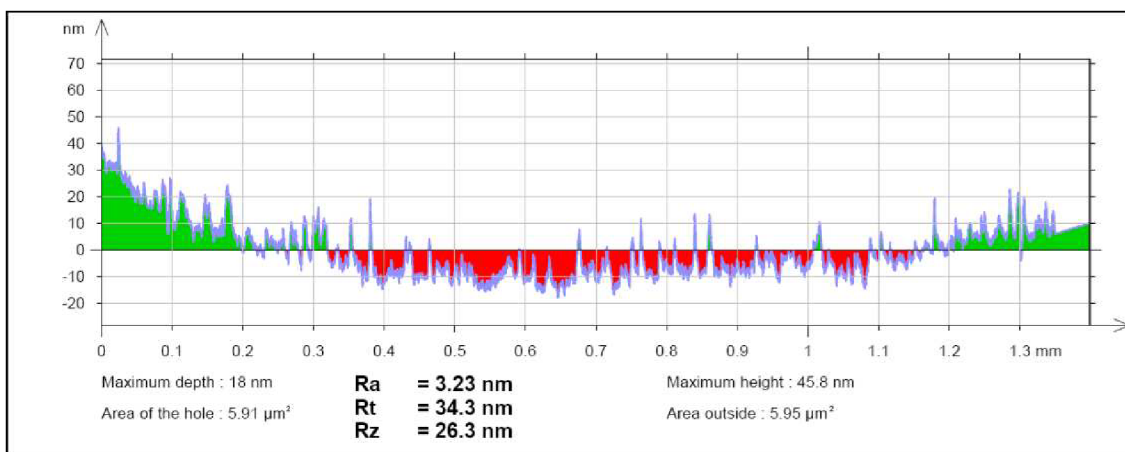
střední hodnota z absolutních výšek pěti nejvyšších výstupků profilu a pěti nejnižších prohlubní profilu v rozsahu vyhodnocované délky [11].

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}|}{5}$$



Obrázek 3.6.4. Největší výška profilu drsnosti [11]

Příklad měření drsnosti na přístroji Talystep.

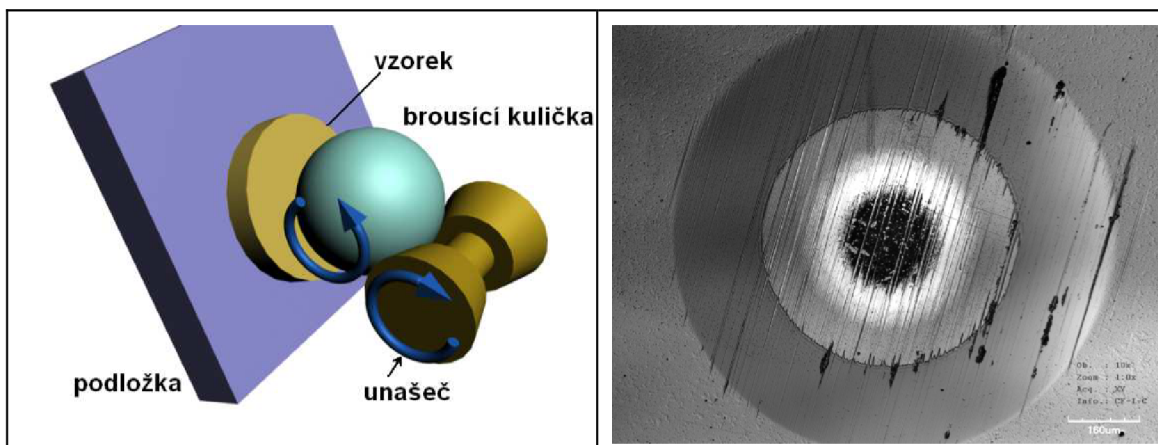


Obrázek 3.6.5. Příklad měření drsnosti na profilometru Talystep.

3.6.2 Kalotest

Princip této metody spočívá v tom, že se do vzorku vybrousí kulový vrchlík, který se na průmětu jeví jako mezikruží, obvykle se používá otáčející se ocelová kulička o průměru 10, 15, 20, 25,4 mm nebo 30 mm potřená, brusnou diamantovou pastou o velikosti zrn mezi 0,5 – 1,0 μm nebo jemnější <0,2 μm, nebo suspenzí SiC. Mikroskopickým proměřením průmětu důlku (kaloty) lze získat příslušné rozměry umožňující vypočítat tloušťku posuzované vrstvy. Oblast použití je široká od 1 až 100 μm s přesností 2 – 4 %.

Tuto metodu lze použít i pro měření tloušťek jednotlivých složek sendvičových vrstevnatých struktur.

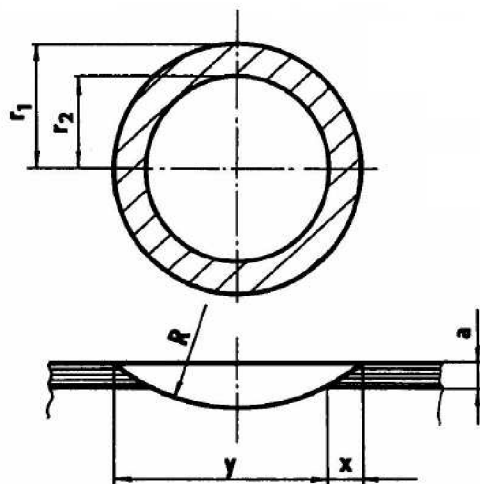


Obrázek 3.6.6 Ilustrace kalotestu a následného výbrusu kaloty

Výpočet tloušťky vrstvy:

$$a = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2}$$

$$a \approx \frac{x \cdot y}{2R}$$



Obrázek 3.6.7 Ilustrace k výpočtu tloušťky vrstvy metodou kalotest

3.6.3 GDOES

(glow discharge optical emission spectroscopy) – optická emisní spektroskopie s buzením doutnavým výbojem. Používá se pro hloubkovou analýzu chemického složení a tloušťku vrstev.

Základem budícího zdroje spektrometru s doutnavým výbojem je tzv. Grimmova lampa, která obsahuje dvě symetrické elektrody (katody a anoda). Systém elektrod je tvořen izolovanými a vodou chlazenými Cu deskami. Anodová deska je osazena vyměnitelnou válcovou dutou anodou (\varnothing 2, 4 - nepoužívanější, 7 mm). Plochý vodivý vzorek je ukládán na katodu (tepelný i elektrický kontakt), přičemž analyzovaný povrch je chráněn těsnícím kroužkem. Vnitřní prostor výbojky se vyčerpá na tlak < 1 Pa, poté se prostor naplní argonem na konstantní tlak několika desítek Pa resp. 100Pa. V úzké štěrbině mezi katodou a anodou (0,1 – 0,2 mm) se vytvoří velký gradient tlaku, přičemž vložením vysokého napětí mezi anodu a katodu se zapálí výboj, který je omezen pouze na kruhovou plošku ohraničenou vnitřním průměrem anody. V důsledku záporného potenciálu vzorku jsou na něj urychlovány argonové ionty vzniklé srážkami elektronů s atomy Ar. Při dopadu na vzorek je kinetická energie iontů předána povrchu vzorku, což vede ke složitému mechanismu uvolňování atomů z povrchu. Tento proces označujeme jako katodické odprášení. Uvolněné atomy, po následné excitaci ve výboji, vysílají charakteristické záření – atomové emisní spektrum. Takto vzniklé záření vstupuje okénkem do optického spektrometru a je využito pro vlastní analýzu.

Vlastní spektrometr s klasickým uspořádáním Paschen-Runge je osazen konkávní disperzní mřížkou, Rowlandovou kružnicí, na které je umístěna vstupní štěrbina, mřížka, výstupní štěrbiny a fotonásobiče. Spektrometr je pevně spojen se zdrojem doutnavého výboje, čímž je dosažena stabilní poloha optické osy mezi zdrojem a Rowlandovou kružnicí. Vakuum je zajištěno dvěma rotačními vývěvami, zvlášť pro zdroj doutnavého výboje a pro vlastní komoru spektrometru [12].

3.7 Technologie nanášení tenkých tvrdých vrstev

Na začátku dvacátého století ještě převládal proces napařování. Hlavní nevýhodou napařování je nízká energie odpařovaných částic a s tím související porozita vrstev a nízká adheze. Další technologií, která z velké části nahradila napařování je naprašování, které nyní s kombinací s magnetickým polem (tzv. magnetronové naprašování) pokrývá vysoké procento způsobu přípravy tenkých vrstev. Díky vyšší energii odprášených částic vznikají vrstvy s lepší adhezí a homogenitou než u napařování.

Dalším podnětem k vývoji oboru tenkých vrstev byla mikroelektronika, která vyžaduje stále dokonalejší (homogenní, ultra tenké,...) vrstvy. V tomto oboru se nejvíce používají metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) k přípravě dielektrických a pasivačních vrstev, epitaxe k růstu monokrystalických vrstev křemíku, CVD (Chemical Vapor Deposition) a jeho modifikace LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) na výrobu nitridových, pasivačních vrstev a další. Velký vývoj a použití si vybudovalo také leptání pomocí plazmatu jak vertikálních, tak horizontálních struktur (tzv. via a trench) v integrovaných obvodech.

Metody příprav můžeme rozdělit do dvou základních skupin: fyzikální a chemické metody.

3.7.1 Fyzikální metody přípravy tenkých vrstev (PVD)

Tyto metody jsou založeny na fyzikálních principech jako je napařování, či naprašování materiálů z katody na substráty. Pro přípravu tenkých vrstev pomocí PVD není využíváno žádných nebezpečných vysoce reaktivních chemikálií = metody ekologicky přijatelné. Tyto metody nepotřebují vysokou teplotu (150 °C – 500 °C) a lze použít i materiály substrátu s nízkou tolerancí vůči teplotnímu zatížení. Také nízká teplota snižuje pnutí ve vrstvě, které vzniká jak rozdílnými teplotními součiniteli systému vrstva – substrát, tak i samotným procesem (viz. kapitola Pnutí v tenkých vrstvách). Další výhodou je relativně velmi dobrá schopnost ovládat proces, a proto lze vytvořit velkou řadu vrstev různých vlastností o přesných tloušťkách. Vrstvy připravené fyzikálními metodami se často vyznačují dobrou adhezí a odolností proti opotřebení.

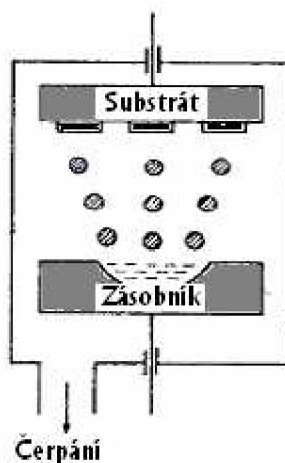
Pomocí fyzikálních metod se deponují vrstvy na různé nástroje z oceli, hliníku, čidokonce plasty (díky nízké pracovní teplotě). Podstatou fyzikální depozice je vypařování materiálu ve vakuu nebo rozprašování materiálů z terčů ve výbojích buzených za nízkých tlaků. Procesy probíhají ve třech fázích:

- 1) Převedení materiálů do plynného skupenství.
- 2) Transport par ze zdroje k substrátu.
- 3) Vytváření (růst, kondenzace) vrstvy na substrátu.

Nejčastěji se lze setkat s PVD metodami jako je napařování, či naprašování (převážně s kombinací s magnetickým polem = tzv. magnetronové naprašování).

3.7.1.1 Napařování

Tato metoda je založena na principu odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci jeho par na substrátu. Pro odpařování kovů jako Al, Cu, Ag se používá ohřevu průchodem elektrického proudu wolframovým drátem nebo molybdenovou lodičkou. Limitující je v tomto případě teplota tavení wolframu či molybdenu a jejich rozpustnost v napařovaných kovech. Řízení takového procesu napařování je možné pomocí krystalového oscilátoru měničného rezonanční kmitočet podle hmotnosti napařené vrstvy. Odpařováním pomocí elektronového svazku, obloukového výboje, či laserem můžeme napařovat i těžko tavitelné materiály. Vzhledem k roztavení materiálu se zásobník nachází ve spodní části zařízení (viz. obrázek 3.7.1).



Obrázek 3.7.1. Schematické znázornění napařovací aparatury

3.7.1.2 Naprašování

Naprašování je založeno na rozprašování materiálu terče (katody) energetickými ionty a následnou kondenzací rozprašeného materiálu na substrátu. Ionty pracovního plynu (obvykle argonu) jsou urychlovány elektrickým polem a dopadají na terč,

kde vyrazí částici (či částice) a následně se usazují na substrát. Vyražené částice mají vyšší energii než při napařování, a proto mohou tvořit homogennější vrstvy s lepší adhezí, než je tomu u napařování. Rozprašování terče probíhá v plazmatu v inertním plynu argonu nebo pro zvýšení účinnosti směsi argonu a xenonu.

Modifikací tohoto procesu přidáním reaktivního plynu (dusík, kyslík,...) získáme možnost napařovat materiály jako jsou nitridy oxidy a další. Mluvíme pak o reaktivním napařování. Složením této směsi plynů můžeme pak modifikovat vlastnosti deponovaných vrstev.

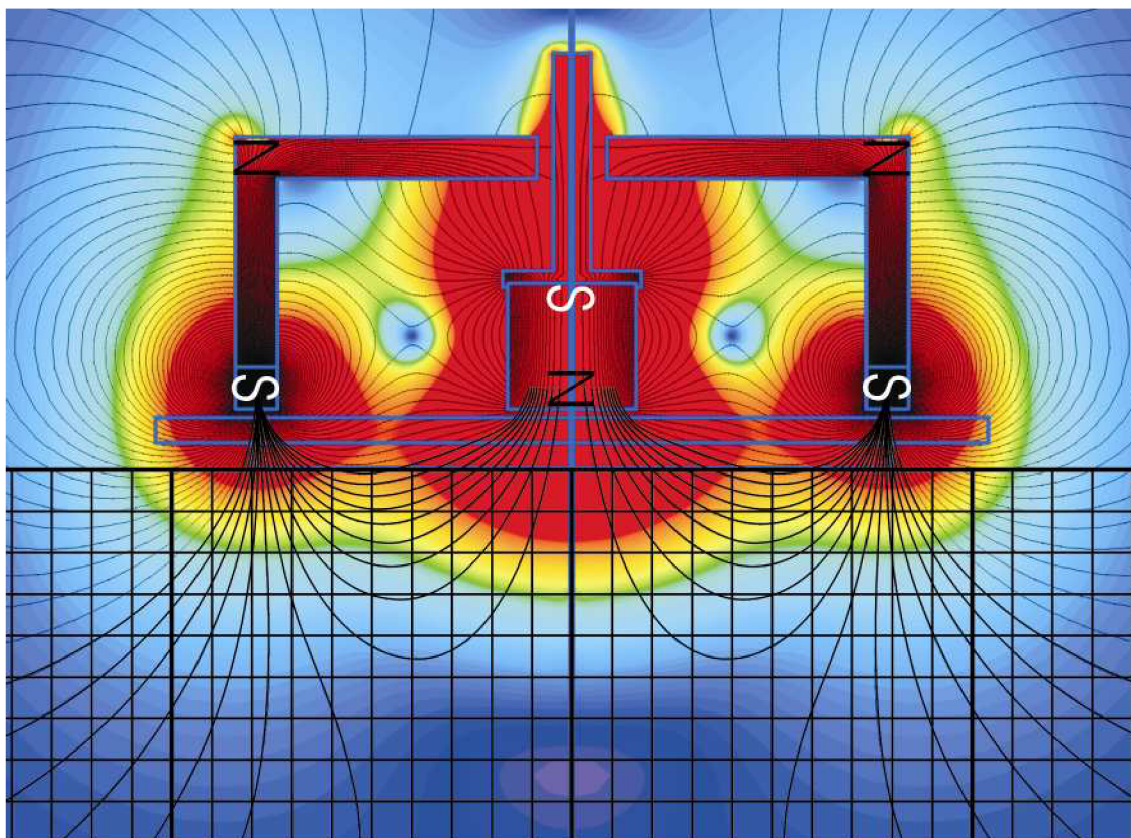
Další modifikací napařování s využitím magnetického pole vznikla metoda zvaná magnetronové napařování.

3.7.1.3 Magnetronové napařování

Metoda magnetronového napařování je založena na rozprašování pevného terče, který je katodou, ionty pracovního plynu. Zdrojem iontů je doutnavý výboj mezi katodou (terčem) a anodou (komorou) lokalizovaným pomocí silného magnetického pole v blízkosti terče. K nejvíce ionizacím dochází v místech, kde se kolmo protíná elektrické pole s magnetickým polem magnetronu.

Magnetické pole je vytvářeno silnými permanentními magnety nebo elektromagnetem, umístěným za terčem. Příklad magnetronu s permanentními magnety je na obrázku 3.7.2. Záporně nabitě částice se v tomto poli zachycují a následně se pohybují po kruhových drahách, což prodlužuje jejich dráhu a zvyšuje pravděpodobnost srážky s atomy argonu. Vzniká tak hustší plazma. Kladné ionty pracovního plynu jsou urychlovány elektrickým polem s terčí. Částice vzniklé rozprášením se pohybují k protilehlému substrátu.

Magnetronovým napařováním můžeme připravovat vrstvy nejrůznějšího složení. Můžeme rozprašovat terče z elementárních prvků, sloučenin, slitin, nebo sintrovaných materiálů. Přivedením reaktivních plynů jako dusík, nebo kyslík můžeme vytvářet nitridové nebo oxidové vrstvy. Průtokem reaktivních plynů a přivedeným výkonem na magnetron můžeme řídit stechiometrii deponovaných vrstev. Zdrojem pro doutnavý výboj může být stejnosměrný vysokonapěťový zdroj, nebo vysokofrekvenční generátor pracující obvykle na průmyslové frekvenci 13,56 MHz. Výhodou použití RF generátoru je možnost napařovat materiály z nevodivých terčů. Regulací iontového bombardu rostoucích vrstev lze řídit některé vlastnosti a strukturu povlaků.



Obrázek 3.7.2. Příklad modelu magnetického pole magnetronu [13].

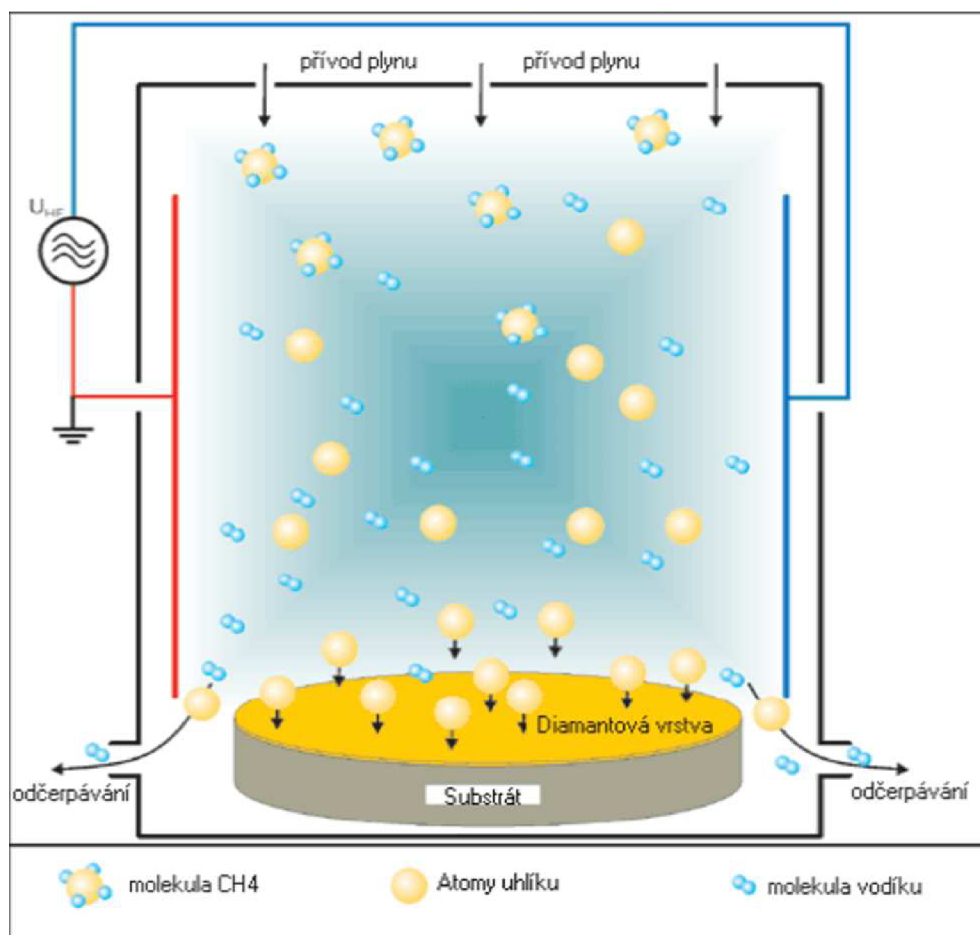
3.7.2 Chemické metody přípravy tenkých vrstev (CVD)

Vrstvy vzniklé touto metodou se vyznačují vysokou odolností vůči opotřebení, samotný proces je výhodný z ekonomického hlediska a také v případě, kdy se povlakuje nepřístupné dutiny či drážky. Nevýhodou je vysoká teplota procesu (cca 800 °C - 1000 °C) a použití vysoce toxických látek v procesu (neekologické).

Vrstvy vznikají díky chemickým procesům v objemu plazmatu, reakční složky jsou přiváděny v plynném skupenství, za vysokých teplot spolu reagují a na povrchu substrátu se vytváří vrstva prostřednictvím heterogenních reakcí.

Touto metodou lze připravit velice čisté amorfni či krystalické vrstvy (kovy, polovodiče,...).

CVD reaktory jsou relativně jednoduchá a nepříliš drahá zařízení. Velkým omezením použití je vysoká teplota během procesu, tedy lze povlakovat pouze ty materiály, které mají vysokou teplotní toleranci a vzniklé vrstvy mají vysoké tahové pnutí, což má značný vliv na jejich adhezi.



Obrázek 3.7.3 Ukázka CVD aparatury [14]

Metoda CVD má řadu modifikací, které se vyznačují určitými přednostmi a tedy i okruhem použití. Nejvíce používaná je PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

3.7.2.1 PA(E)CVD (*Plasma Assisted (Enhanced) Chemical Vapor Deposition*)

Metoda je založena na zvýšení energie plynné atmosféry v komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Taková chemicky aktivovaná plazma umožňuje snížit teplotu potřebnou pro vznik vrstvy na povrchu substrátu. Takže dříve vysokoteplotní reakce mohou úspěšně probíhat i na teplotně citlivých materiálech (substrátech).

Teplota během procesu dosahuje teplot cca 350° C (širší skupiny použitelných substrátů, nízké pnutí způsobené různými teplotními součiniteli systému vrstva – substrát). Tato metoda je oproti klasickému CVD mnohem složitější. Probíhá zde řada chemických reakcí (jako je excitace, ionizace, disociace, záchyt elektronů, disociační záchyt a fotoemise) a tedy nelze říci přesné složení vrstvy před jejím testováním

(např. FTIR, XPS,...). Další nevýhodou je vysoký bombard vrstvy ionty během procesu. Toto je však nyní již eliminováno tzv. dvoufrekvenčními reaktory, které kromě standardně 13.56 MHz používají ještě jeden zdroj o frekvenci okolo 400 kHz. Zatímco vysokofrekvenční složka slouží ke generování stabilního výboje a dostatečného množství reaktivních částic, nízkofrekvenční složka ovlivňuje sílu bombardu substrátu ionty a reguluje míru pnutí ve vrstvách.

MWPCVD (MicroWave Plasma CVD, mikrovlnná plazmatická CVD metoda)

Od klasické CVD metody se liší nízkými pracovními teplotami (běžně 600° C), přičemž nemění její princip.

PICVD (Plasma Impulse CVD)

Slouží k depozici na substráty z plastů jako jsou PE, PC, PP a HDPE a též sklovité povrchy z SiO₂ a TiO₂.

LPCVD (Low Pressure CVD)

Metoda probíhající za nižších tlaků. Používá se v mikroelektronice k přípravě pasivačních vrstev. Nízký tlak nám také ovlivňuje homogenitu vrstev, a tedy touto metodou jsou připravovány i vrstvy o tloušťkách několika nanometrů.

CVD za asistence laserového záření (Laser Assisted CVD)

Depozice indukovaná iontovým bombardem (IBICVD)

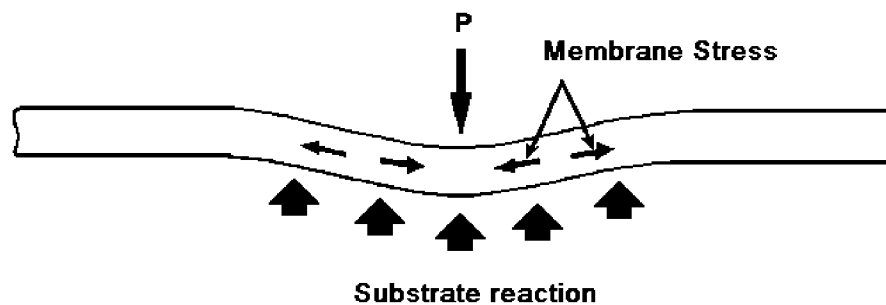
3.8 Modelování kontaktních polí povlakovaných systémů

Jestliže je materiál s tvrdým povlakem namáhaný v jednom místě silou ve směru normály, způsobí to deformace povlaku i materiálu. Pro odhad chování povlakovaných systémů, které jsou v kontaktu se subjekty různé tvrdosti, byl sestaven teoretický model [17]. Tento model předpokládá tlak působící v bodě na dokonale pružný rovinný povlak nanesený na pružný substrát. Účinkem tlaku dochází k deformaci povlaku, kdy se povlak vtlačuje do substrátu, což vyvolá nejen pohyb, ale především podstatné prodloužení povlaku.

Navrhovaný model vychází z velkého posunu povlaku, který je srovnatelný s jeho tloušťkou, což se může nazvat jako „membránový efekt napětí“. To je zaručeno v případě, když povlak je patřičně tuhý s vyšší mezí kluzu než substrát. Výsledky

modelu ukazují, že je lze použít pro odhad vlastností nově navrhovaných kombinací systému povlak-substrát.

Dřívější práce uvádějí výsledky analytického popisu převážně pro malé deformační posuny. Pro modelování povlaku je významná analogie s deformací rovinné destičky, zvláště její nelineární závislost deformace na působící síle, dokonce pro malé posuny (změny). Důležitý je deformační posun destičky o několikanásobné velikosti její tloušťky. Jestliže deformační posun destičky je větší než větší zlomek tloušťky destičky, pak destička musí být tužší než předpokládají teorie zkoumající jen malé posuny. To je proto, že prodloužení a ohyb destičky jsou stejně významné - obrázek 3.8.1.



Obrázek 3.8.1. Model bodového zatížení vrstvy a reakce substrátu, membránový efekt [17]

Aby se odhadlo použití nelineárního popisu v daném případě, je nezbytné sestavení modelu. Při sestavování tohoto modelu je možné zvolit buď přesný popis pomocí teorie konečných deformací, nebo jednoduchý model destičky na elastickém podkladu včetně vhodných nelineárních vztahů pro velké deformační posuny. Přesná teorie je velmi složitá a existuje jen několik dostupných řešení. Pro aplikace je třeba zdoluhavých výpočetních metod např. FEM. To je vyhovující jen v případě několika uvažovaných kombinací povlak-substrát.

Nicméně velmi přibližná teorie nelineární deformace destičky má mnohem jednodušší použití a výpočet pro libovolně zvolenou kombinaci trvá na počítači několik minut. Kromě toho pro bodové zatížení hlavní vztahy dimenzionálního rozboru poskytují křivky, z nichž lze odvodit velké množství řešených případů.

3.8.1 Rozbor kontaktních napětí v elastickém povlaku na elastickém substrátu.

V [27] je uvažován systém povlak-substrát obsahující tvrdý tenký povlak a částečně měkký substrát. Pomocí FEM-simulace lze určit vznikající napětí na volném povrchu pod povlakem a obou stranách povrchu systému povlak-substrát. Problematika má značnou technologickou důležitost, poněvadž tyto systémy povlak-substrát mají značné použití pro snížení opotřebení v různých tribologických situacích.

Bylo zjištěno, že životnost povlaku není často omezena běžným opotřebením, ale odtržením povlaku (porucha adheze) nebo lomem (kohezní porucha). Odtržení

způsobí napětí, které se objeví na stykové ploše, zatímco kohezní porucha je dána napětím pod povlakem při povrchu. Proto má značný význam určit povahu a druh těchto napětí a vyvinout metodu jejich minimalizace. Bylo zjištěno, že odtržení povlaku je v podstatě složeno ze dvou lámavých postupů. Proto sestavení modelu vyžaduje podrobnou znalost jak směrů, tak i hodnot smykového napětí. Studium těchto napětí při proměnném zatížení musí zahrnovat jak normálové tak i tangenciální zatížení na povrchu povlaku. V našem případě jde jen o normálovou složku, to je případ statického kontaktu.

Vycházíme z rozdělení tlaku, které vznikne Hertzovou indentací homogenního elastického poloprostoru kulovým indentorem. Pro homogenní materiál jsou pohybové změny na povrchu definovány tvarem indentoru, které by daly napěťová pole shodná s poli vyvolanými pomocí vloženého rozložení Hertzova tlaku.

V případě povlakovaných povrchů bylo ukázáno, že když pohyby na povrchu jsou popsány, rozložení tlaku ve stykové oblasti se liší od Hertzova rozložení a odchylka roste s tvrdostí povlaku substrátu. Nicméně rozdělení je velmi podobné pro poměr modulů ≤ 4 , což představuje širokou oblast uplatnění.

Podle [18] byly systémy povlak-substrát hodnoceny pomocí hodnotících metod „scratch“ a Rockwell indentačními testy, tribologické vlastnosti pomocí systému „pin - on-disc“ a zátěžovou zkouškou opotřebení. Pomocí nanoindentace byly získány hloubkové profily, tvrdosti H , modul E a elastická odezva v procentech. Zátěžová schopnost byla hodnocena odporem plastické deformace (H^3 / E^2) a návazností na zkoušky opotřebení a životnosti povlaku. Pomocí nárazového testeru byl stanoven dynamický únavový odpor systému povlak-substrát. Na indentor ve tvaru kuličky z karbidu wolframu o průměru 2-10 mm působí síla až 400 N s frekvencí 15 Hz. Počet dopadů do narušení povlaku byl až 10^6 dopadů.

Únavový odpor byl vyjádřen stupněm adheze mezi povlakem a substrátem. Bylo hodnoceno postupné a náhlé narušení povlaku během testů. Základní charakteristikou je závislost narušení povlaku pro danou dopadovou sílu na počtu provedených úderů.

V práci [20] je aplikováno zkoušení pomocí nárazového testu únavových vlastností povlaků, zejména určení kritických napětí odpovídajících životnosti povlaků. Autor z naměřených hodnot na testovaných vzorcích sestavuje závislost síly odpovídající narušení povlaku na počtu úderů a pomocí FEM-simulace v zatíženém a nezatíženém stavu určuje Smithův a Wöhlerův únavový diagram.

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu je určována narušená oblast v %, která pro určitý počet dopadů dává informaci o šíření poruch a narušení povlaků. Procesy vyhodnocení jsou řešeny plně pomocí výpočetní techniky.

Pomocí kulového indentoru bylo zkoumáno dynamické opotřebení a vliv substrátu. V článku [21] bylo pro různé povlaky srovnáno chování poruch a objem místa opotřebení jako základní metoda vyhodnocení.

Systémy povlak-substrát jsou hodnoceny dále poměrem H^3/E^2 , který je definován jako odpor proti plastické deformaci a hodnoty jsou dány do relace s výsledky nárazových testů. U všech vzorků byl proveden stejný počet úderů a srovnání pomocí optického a SEM mikroskopu. Sledovanou veličinou je změna objemu kráterů s počtem provedených úderů.

Pro snadnější klasifikaci poruch se zavádí v [22] tři zóny na indentačním kráteru. Kohezní poruchy jsou převážně ve střední zóně, kohezní a adhezní v zóně mezi středem a okrajem kráteru a kruhové lomy v zóně okrajové.

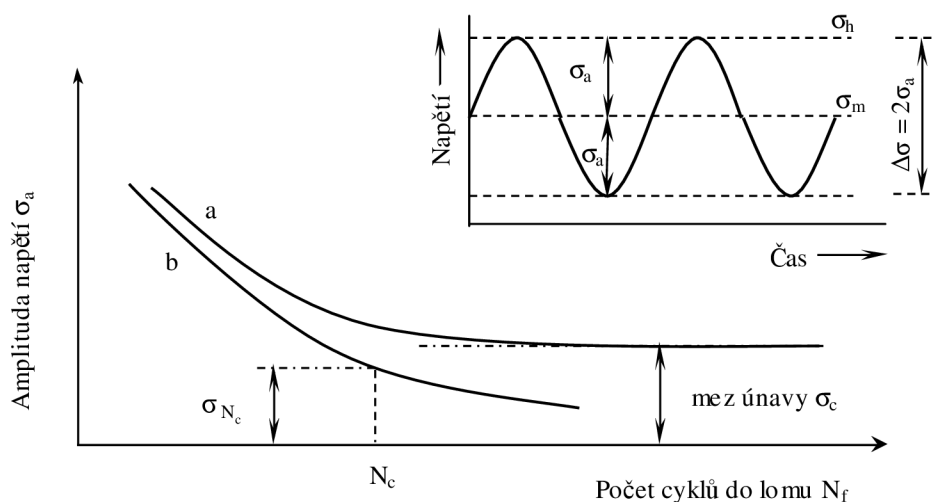
Charakteristickou veličinou vyhodnocení kráterů je rázová odolnost, definovaná jako počet úderů, při kterých se objeví adhezní porucha.

Vzorky jsou hodnoceny optickým mikroskopem při konstantním počtu dopadů. Je hodnocen vliv substrátu a přenos materiálu indentoru.

Na základě metody FEM-simulace a výsledků indentačních zkoušek je uvedena v [23] metoda určení Youngova modulu a tvrdosti povlaku nezávisle na substrátu. Efektivní modul kontaktního povrchu povlaku je určen z elastické části naměřené závislosti zatížení na deformačním posuvu povlaku. Modul samotného povlaku je určen ze závislosti, odvozené pomocí FEM-simulace indentačních vlastností povlaku. Tvrdost je dána srovnáním experimentálně určeného středního tlaku s hodnotami FEM-simulace při stejné geometrii kontaktu a známého poměru tvrdostí. Pomocí předložené metody jsou vlastnosti substrátu plně zahrnuty do výpočtů a tudíž získané parametry povlaku přesnější.

3.8.2 Únava materiálu

Únava materiálu je proces změn stavu a vlastností materiálu vyvolaný cyklickým namáháním. Jednou ze základních únavových charakteristik je Wöhlerova křivka, označovaná také často jako S-N křivka, udávající závislost počtu cyklů do lomu N_f na amplitudě napětí σ_a (při daném středním napětí) [15].



Obrázek 3.8.2. Wöhlerova křivka (schematicky). σ_h – horní napětí, σ_a – amplituda napětí, σ_d – dolní napětí, σ_m – střední napětí.

Existence únavy kovů je podmíněna a determinována cyklickou plastickou deformací. Na mezi únavy je bez ohledu na typ materiálu amplituda plastické deformace řádu 10^{-5} , jednosměrná, neopakovaná deformace tohoto řádu nevede prakticky k žádným makroskopickým změnám materiálu, ani ke změnám v jeho vlastnostech. Teprve mnohonásobné opakování plastické deformace, byť tak malé, že z hlediska běžného pojetí jde o zatěžování elastické, vede ke kumulativnímu poškození končícímu únavovým lomem. Elastická deformace nevede k nevratným změnám materiálu, plastická deformace naopak k nevratným změnám ve struktuře, a tedy ke změnám vlastností materiálu vede. V experimentální části je tato závislost použita na systém vrstva-substrát.

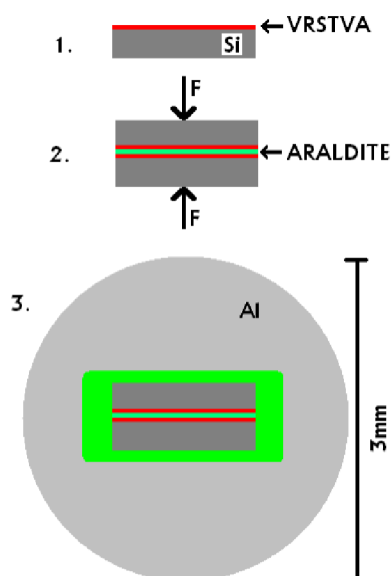
4 Experimentální část a výsledky

4.1 Příprava řezů vrstvami

Pro pozorování struktur s rozměry v řádech desítek nanometrů je možné použít TEM (transmisní elektronové mikroskopy). V mnoha případech chceme pozorovat profil vrstev ve směru od povrchu k podložce, tedy kolmý řez. Nejlépe se takový řez připravuje se strukturami deponovanými na křemíku, ale není to podmínkou. Výhodou vrstev deponovaných na křemíku je především to, že křemík můžeme snadno dělit diamantovým nožem. Cílem je připravit vzorek, který bude dostatečně tenký pro pozorování v transmisním elektronovém mikroskopu. Podobný postup lze použít i pro přípravu vzorku pro SEM (scanning electron microscope), zde však nepotřebujeme tenký vzorek pro průchod elektronů, ale pokud možno rovný povrch výbrusu.

Postup přípravy tenkého řezu.

Nejprve je třeba mít k dispozici několik laboratorních přístrojů, jako je zařízení pro iontové ztenčování vzorků, pec schopná dosáhnout teplot do 200 °C, optický mikroskop pro manipulaci se vzorky a měření tloušťky, metalografickou leštičku pro přípravu výbrusu, diamantový nůž pro křemíkové vzorky, případně přesnou pilu na dělení kovových a jiných vzorků. Mezi další laboratorní pomůcky patří vakuová pinzeta, pružná podložka, brusné diamantové kotouče a papíry, diamantová pasta, jednosložková pryskyřice (Araldite) a hliníkové výlisky pro vzorek.



Obrázek 4.1.1. Postupné sestavení vzorku pro řez tenkými vrstvami

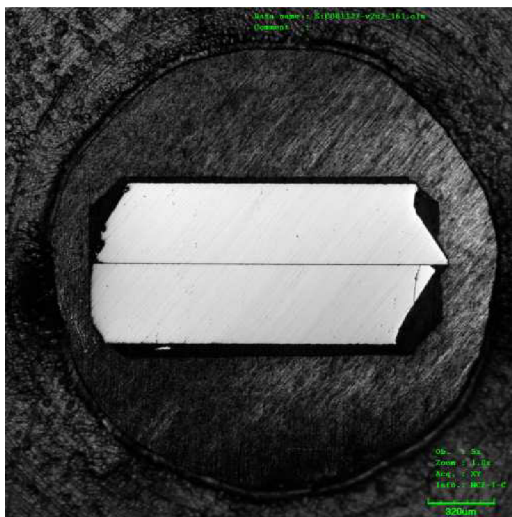
Příprava začíná dělením vzorku na vhodnou velikost. Pokud máme vrstevný systém na křemíkové podložce, použijeme diamantový nůž pro narýchování vzorku ze zadní strany. Vhodné je rozdělit vzorek na pásy široké kolem 1,5 mm a dlouhé 2 až 3 mm. Narýhovaný křemík lze snadno dělit na pružné podložce. Připravené kousky necháme v peci ohřát na 150 °C a na horní strany s vrstvou nasypeme Araldit (jednosložkovou epoxidovou pryskyřici v prášku). Následně tyto dvě části spojíme lícovou stranou k sobě. Svorkou zajistíme stálý vzájemný tlak, jak je vidět na obrázku 4.1.1. V této konfiguraci necháme pryskyřici vytvrzovat při teplotě 155 °C po dobu jedné hodiny. Takto spojený vzorek vložíme do vylisovaného hliníkového kroužku o průměru 3 mm a tloušťce 0,4 mm. Po zahřátí vzorku v peci zasypeme vzorek pryskyřicí z obou stran, aby se spojil pevně s hliníkovým kroužkem. Doba vytvrzování v peci je čtyři hodiny při 155 °C.

Takto připravený vzorek se následně přilepí na mosazný váleček a v přípravku se brousí postupně z obou stran.



Obrázek 4.1.2. Přípravek pro precizní broušení vzorků

Nejvhodnější je použít diamantové kotouče s malou zrnitostí, popřípadě brusné papíry pro mokré broušení se zrnitostí 2500. Osvědčilo se použití brusného materiálu s podkladem z polyesterové fólie a zrní SiC (karbidu křemíku – univerzální ostrohranné zrní). Závěrečné leštění se provádí na diamantové pastě o velikosti zrn 3 a 0,7 μm. V průběhu přípravy výbrusu byl použit laboratorní binokulární mikroskop pro průběžnou kontrolu povrchu. Pro měření tloušťky vzorků byl používán konfokální laserový skenovací mikroskop Olympus LEXT OLS 3100 zejména pak pro velké zvětšení při závěrečné fázi leštění. Výsledná tloušťka výbrusu by měla být okolo 50 μm před následným ztenčováním pomocí iontového svazku.

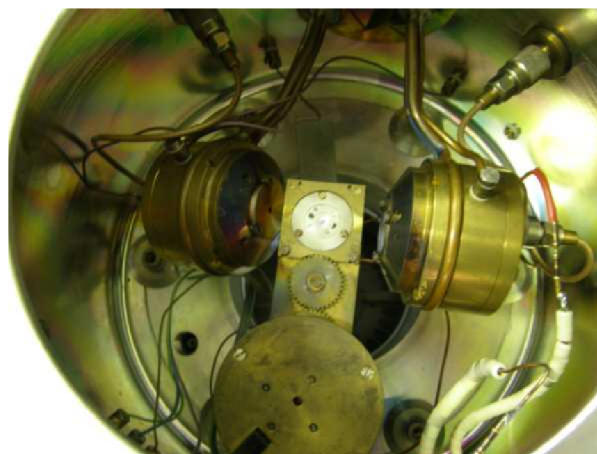


Obrázek 4.1.3. Výbrus křemíkového vzorku provedený na našem pracovišti před dalším ztenčováním iontovým svazkem

Před dalším krokem, kterým je ztenčování pomocí urychleného svazku argonových iontů, je třeba vzorek přenést z držáku pro broušení do držáku pro iontové ztenčování. Mezi tím je nutné odstavit zbytky lepidla (ftalátu) pomocí acetonu a etanolu. Při manipulaci se vzorkem o tloušťce 50 μm je potřeba dbát velké opatrnosti. Vhodné je použití vakuové pinzety.

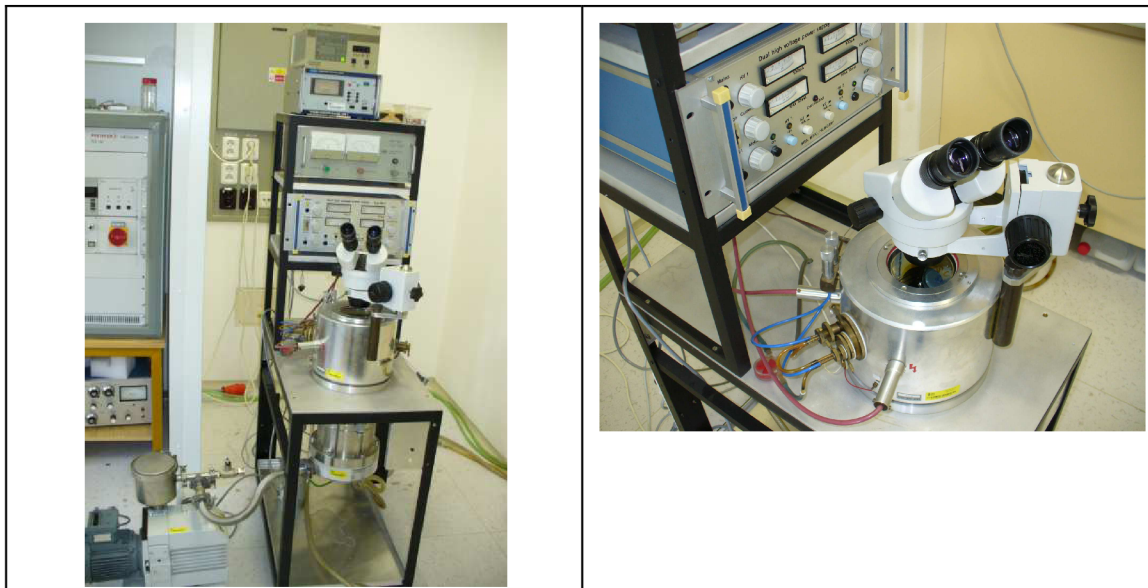
Ztenčování ionty

Pro ztenčení vzorků bylo na našem pracovišti použito zřízení vyvinuté na (Research Institute for Technical Physics) maďarské akademii věd v Budapešti, obsahující dvojici iontových děl a možnost náklonu vzorku i děla. Rychlost odprašování závisí na úhlu dopadu urychlených argonových iontů. Nejvyšší odprašovací rychlost je při dopadu kolem 35° . Při tomto úhlu se výrazně zvyšuje drsnost povrchu, a to je v tomto případě nežádoucí jev. Vhodnější je použít úhly dopadu okolo 5° , při kterých je odprašovací rychlost menší, ale povrch vzorku zůstává hladší a nezávisí tolik na odprašovaném materiálu.



Obrázek 4.1.4. Vnitřní uspořádání komory s dvojicí iontových děl a otočným držáčkem vzorku.

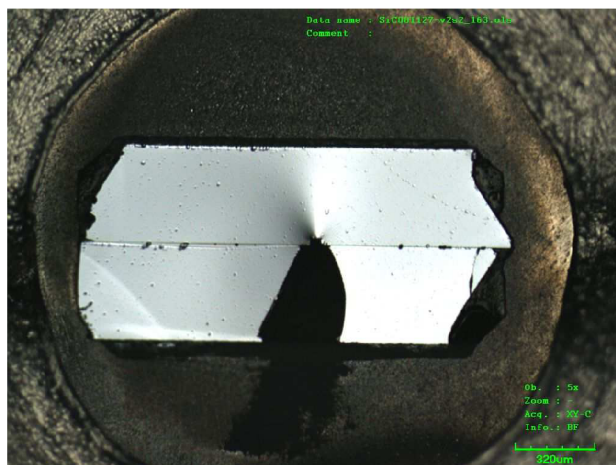
Iontová děla jsou chlazena vodou a napájena ze stejnosměrného zdroje s regulovatelným výstupním napětím až 10 kV a proudem až 5 mA. Jako pracovní plyn byl použit Argon 5.3 dávkovaný přes jehlové ventily. Na čistotě pracovního plynu je závislá účinnost iontových děl, jelikož v přítomnosti kyslíku se na katodách děl naprašují nevodivé oxidy hliníku. Následkem oxidových vrstev uvnitř děla je nestabilní iontový svazek s menším proudem iontů.



Obrázek 4.1.5. Aparatura pro iontové ztenčování v Ústavu přístrojové techniky AV ČR v Brně

Parametry iontových svazků pro přípravu tenkých řezů pro TEM, jsou odlišné od čištění povrchu pro mikroskopy SEM. Optimální urychlovací napětí bylo 8 kV, proud ze zdroje 2 mA a svazku $30 \mu\text{A}$ pro přípravu tenkých řezů. Vyšší výkony ze zdroje by způsobovaly nadměrné zahřívání a zničení vzorku. Pro čištění povrchu vzorku pro mikroskopy SEM, kde tloušťka vzorku byla větší než 0,3 mm, můžeme použít vyšších výkonů svazku, urychlovací napětí 9,5 kV a proud ze zdroje 2,5 mA, proud svazkem je přitom $40 \mu\text{A}$.

Vzorek je odprašován postupně z obou stran a pro kontrolu slouží mikroskop připevněný na komoře aparatury. Prosvětlování vzorku ze spodní strany je nutné k vyhodnocení okamžiku zastavení procesu ztenčování. Ve chvíli, kdy se objeví otvor ve středu vzorku, můžeme ztenčování ukončit. Na okraji tohoto otvoru nám vzniknou místa, kde bude vzorek dostatečně tenký pro průchod elektronů.



Obrázek 4.1.6. Výbrus křemíkového vzorku s multivrstvou po ztenčování iontovým svazkem realizovaný na ÚPT AV ČR.

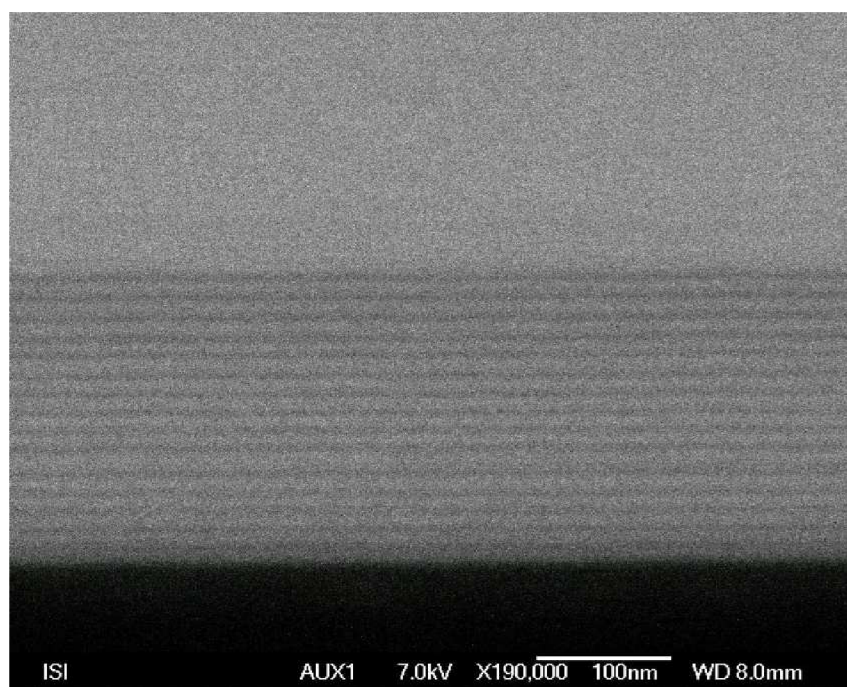
Po dokončení ztenčování můžeme vzorek pozorovat v transmisním elektronovém mikroskopu. Tento snímek byl pořízen na mikroskopu Jeol 2000 XL ve spolupráci s Elektrotechnickým ústavem Slovenskej akadémie vied panem Ing. Vávrou, CSc.



Obrázek 4.1.7. Multivrstva Si-C na křemíku deponovaného v ÚPT - světlé pole.

Příprava řezů tímto způsobem nám dává jedinečnou možnost pozorovat tak jemné struktury a určit, jestli se jedná o krystalické nebo amorfní uspořádání v jednotlivých vrstvách. Z difraktogramu bylo určeno, že obě vrstvy, křemíková i uhlíková, jsou amorfní.

Detaily v takovýchto strukturách jsou obtížně pozorovatelné. V následujícím obrázku je stejná multivrstva Si-C jako na předchozím, ovšem pozorovaná na mikroskopu (FE-SEM field emission scanning electron microscope) Jeol JSM 6700F. Jedná se o elektronový rastrovací mikroskop s autoemisní katodou a vysokou rozlišovací schopností. Garantované rozlišení je u něj při urychlujícím napětí 15 kV a pracovní vzdálenosti 3 mm 1,0 nm a při urychlujícím napětí 1 kV a pracovní vzdálenosti 1,5 mm 2,2 nm.



Obrázek 4.1.8. Multivrstva Si-C na křemíku deponovaného v ÚPT. Mikroskop FE-SEM JSM 6700F.

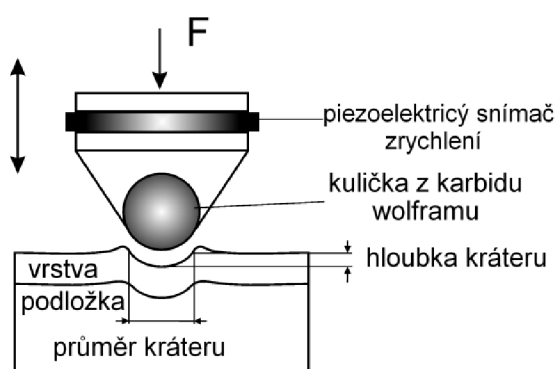
Můžeme si všimnout, že jsou dobře patrné jednotlivé vrstvy, ale více detailů napovídajících o krystalickém nebo amorfním charakteru nezískáme. Z tohoto důvodu je zobrazování struktur v TEM nezastupitelné.

V této kapitole byl popsán a fyzicky zvládnut unikátní preparační postup pro přípravu řezů tenkých tvrdých vrstev. Touto technikou lze připravit vzorky pro studium struktury a materiálového složení pro TEM a SEM mikroskopy. K tomuto cíli bylo zapotřebí seznámit se s funkcí iontového děla, včetně jeho vlastností, údržbou a nastavením. Dále jsem uvedl do provozu celé zařízení pro iontové ztenčování, doplněním chybějících částí čerpacího systému, doplněním přívodu čistého argonu a doplněním měření vakua. Dále bylo nutné zkonstruovat a nainstalovat spodní osvětlení vzorku a zřízení doplnit o mikroskop. Bylo zapotřebí vybavit laboratoř základními pomůckami pro preparaci vzorků a zvládnout techniku metalografického leštění. Potom, co jsem zajistil potřebné zázemí, jsem připravil množství výbrusů a řezů, které byly pozorovány v transmisním elektronovém mikroskopu na Elektrotechnickém ústavu Slovenské akademie věd případně pro materiálové analýzy na rastrovacím elektronovém mikroskopu v ÚPT. V budoucnu by mělo těchto technik být využito pro studium struktury DLC vrstev pro nové senzory, dále pak pro preparaci tvrdých otěru-odolných vrstev a vrstev pro rentgenovou optiku.

4.2 Dynamický tester otěru tenkých tvrdých vrstev

Přístroj byl vyvinut na Ústavu přístrojové techniky AV ČR ve spolupráci s Ústavem mikroelektroniky VÚT v Brně [31][55], pro testování tenkých tvrdých vrstev v dynamickém režimu na základě práce O. Knotka [1]. Jeho hlavní funkcí je v definovaném bodě opakovaně namáhat kulovým tělesem povrch zkoušeného vzorku. Tlaková síla, frekvence a počet úderů jsou nastavovány a řízeny zakoupeným a pro tento účel upraveným programem Scopewin a pomocí D/A A/D převodníků firmy Tedia.

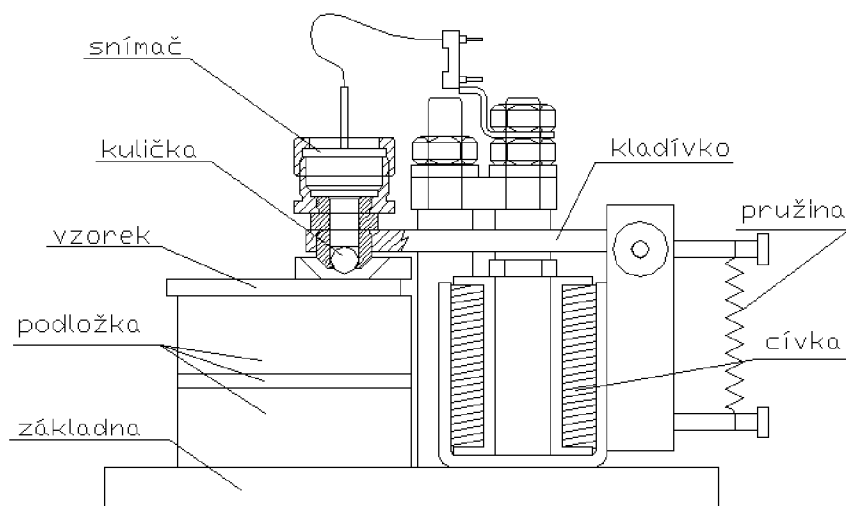
Zařízení se skládá z mechanické části a elektroniky zajišťující zpracování signálů, potřebných řízených zdrojů a ovládacích obvodů.



Obrázek 4.2.1. Schématické uspořádání dynamické rázové zkoušky

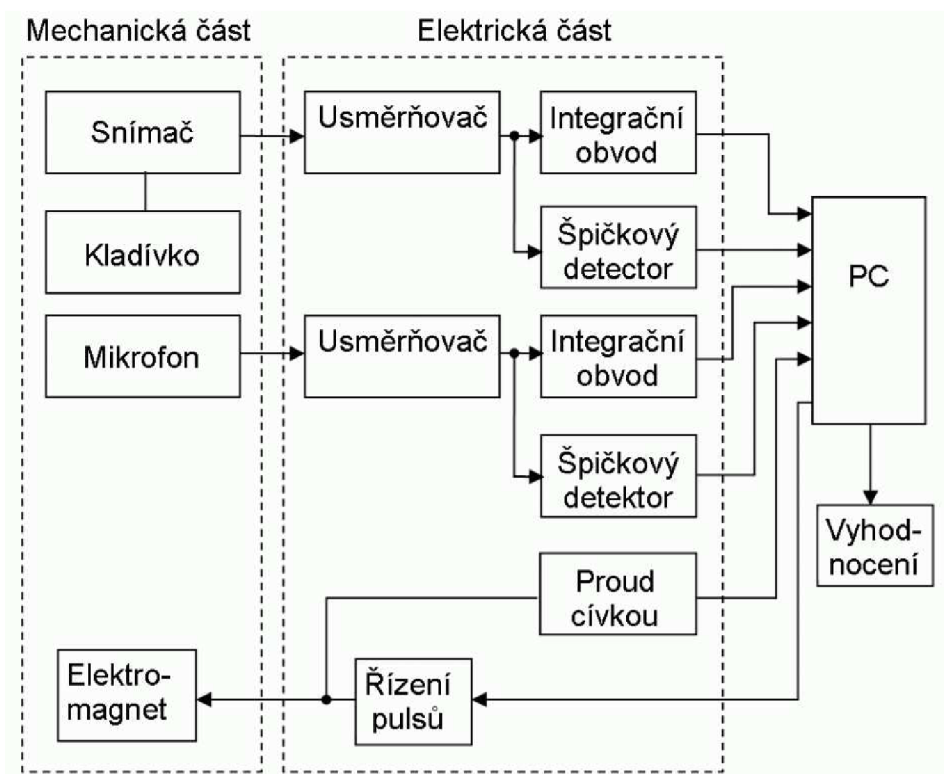
4.2.1 Popis přístroje:

Základním problémem konstrukce mechanické části je skutečnost, že mechanické komponenty musí vydržet bez selhání desítky milionů úderů. Z tohoto pohledu je nutné ke konstrukci testeru přistupovat. Podložky pod vzorkem musejí mít lapované styčné plochy, aby nedocházelo k pružným ztrátám energie dopadu jinde než v místě dopadu kladívka. Podložky jsou výměnné a mají různou tloušťku pro nastavení přesné výšky roviny dopadu kladívka. Přítlačný držák vzorku je vyroben z pružinové oceli, aby nedocházelo k jeho prohýbání při upínání vzorku a zároveň má leštěnou spodní stranu, aby povrch vzorku nepoškozoval. Uspořádání mechanické části je na obrázku 4.2.2.



Obrázek 4.2.2. Mechanická část dynamického testeru otěru tenkých tvrdých vrstev

Hlavička pro uchycení kuličky je vyrobena z nástrojové oceli pro její větší pevnost a odolnost. Kulička z karbidu-wolframu je zajištěna dvěma pojistnými šrouby a po každém testu, kdy jeví známky opotřebení, je pootočená na nové nepoškozené místo. Kulička má průměr 5,00 mm. Geometrie a velmi malá drsnost povrchu jsou garantovány výrobcem. V hlavičce kladívka je upevněn piezoelektrický snímač zrychlení, který dává informaci o impulsní síle jednotlivých dopadů na vzorek. Mechanická část byla navržena s ohledem na stabilitu a reprodukovatelnost prováděných testů.



Obrázek 4.2.3. Blokové schéma zapojení obvodů dynamického testeru tenkých tvrdých vrstev.

Elektronické obvody připojené k mechanické části mají za úkol řídit pohyb kladívka a regulovat základní parametry. Během řešení této práce se zvýšily nároky na funkci celého přístroje, proto některé části elektroniky musely být znovu navrženy. Příčinou těchto zvýšených nároků byla nutnost testovat stále odolnější vrstvy od spolupracujících výrobců povlakovacích zařízení a povlakovacích center. Především bylo nutné zvýšit energii dopadu kladívka. Toho bylo dosaženo zvýšením napětí a výkonu regulovaných zdrojů. Zvýšením výkonu zdroje také vzrostlo riziko poškození cívky elektromagnetu, proto byly navrženy ochranné obvody pro případ poruchy (například nesprávný řídicí signál z počítače). Rozsáhlé změny vedly ke konstrukci nové verze elektroniky. V současné době jsou vyrobeny dva kusy nové verze elektroniky a většina zde uvedených výsledků byla měřena právě na nich.

Pro možnost testování vzorků v kontrolovaných podmínkách vlhkosti a složení plynů byl tester doplněn o komoru pro řízení atmosféry viz. obrázek 4.2.4. První výsledky o chování vrstev v různém prostředí byly prezentovány v [33].



Obrázek 4.2.4. Dynamický tester v komoře pro řízení atmosféry.

Postup při testování dynamickým testerem tenkých tvrdých vrstev.

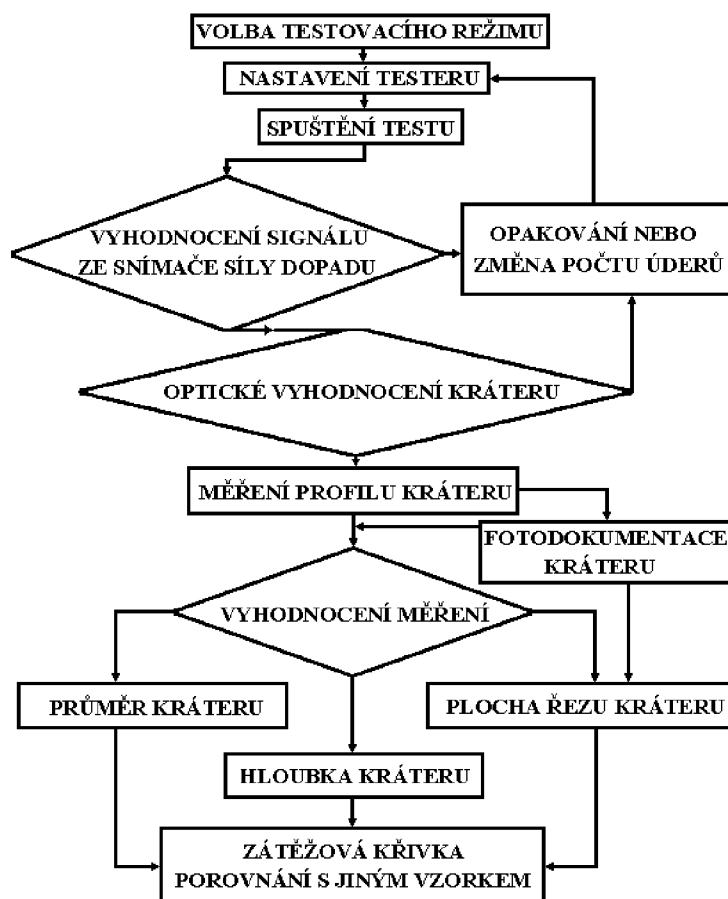
Nejprve se musíme rozhodnout pro vhodný testovací režim. Pro sestavení zátěžové křivky nejdříve zvolíme velikost zátěže. Jedná se v podstatě o velikost kinetické energie kladívka při jednom úderu. Tato kinetická energie je dána hmotností kladívka a jeho rychlostí před dopadem na vzorek. Tyto parametry vycházejí z nastaveného napětí na zdroji k cívce elektromagnetu. Podle kalibrace je zvoleno takové napětí na cívce, které přitáhne kladívko takovou rychlostí, aby vytvořilo kráter stejných rozměrů, jako by vznikl indentací kuličky o průměru 5 mm určitou silou.

Proto je velikost zátěže uváděna jako síla v Newtonech, nastavení se provádí v programu Scopewin, jak je uvedeno v [55].

Dalším nastavovaným parametrem je šířka impulsu, tedy doba, po kterou je cívka elektromagnetu připojena ke zdroji s regulovaným napětím. Cívka elektromagnetu by měla být napájena jen po dobu přitahování kladívka. Po nárazu kladívka na vzorek by měl proud cívkou klesnout alespoň na desetinu maximální hodnoty proudu, aby znovu nepřitahoval kladívko a nezpůsobil několiknásobné nárazy kladívka během jednoho cyklu.

Třetím nastavovaným parametrem je délka testu. Protože generování řídicích signálů je odvozeno od přesného časovače, je nastavenou délkou testu určeno, kolik úderů kladívka bude provedeno.

Schematicky je postup celé dynamické zkoušky znázorněn na obrázku 4.2.5

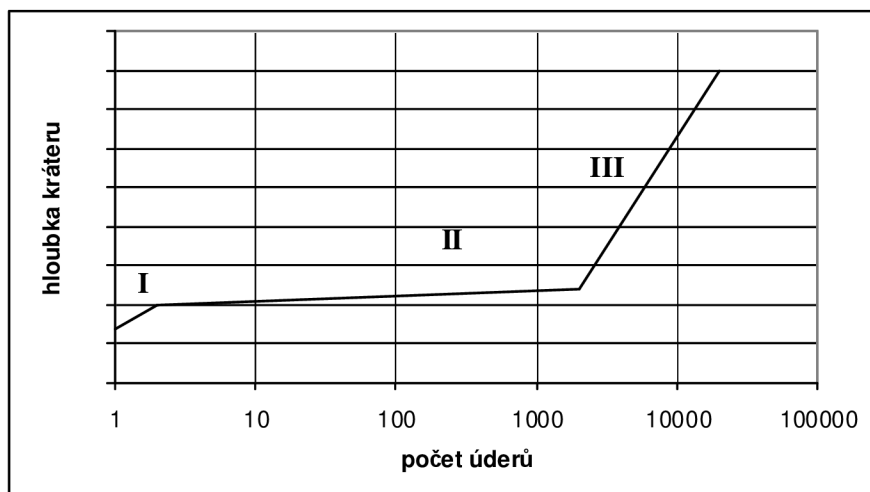


Obrázek 4.2.5 Postup při testování vzorku

4.2.2 Metoda hodnocení dosažených výsledků

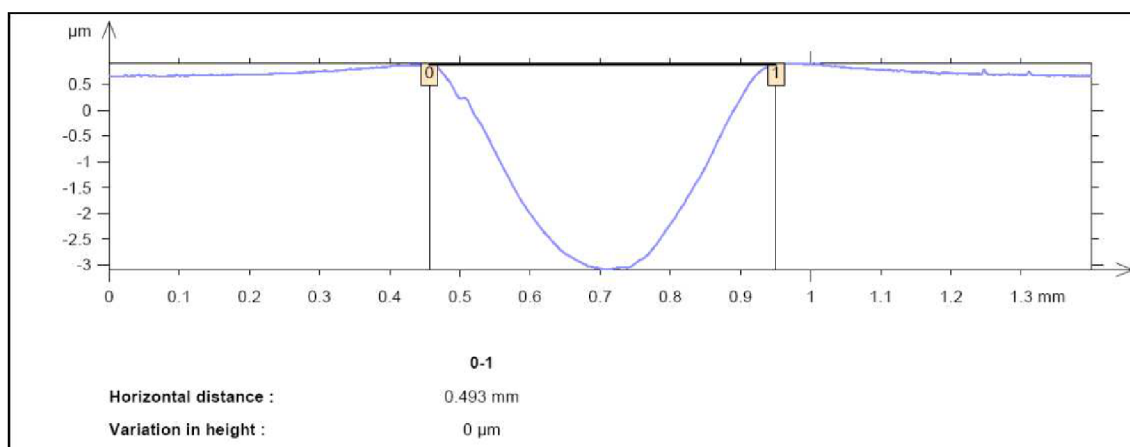
Vyhodnocení povlakovaného systému vychází z vytvořené závislosti charakteristického parametru kráteru na počtu provedených úderů. Závislost bývá značena jako "zátěžová křivka", vykazující tři charakteristické úseky na obrázku 4.2.6.

Prvý úsek od prvního do 2 až 4 úderů charakterizuje plastickou deformaci substrátu. Ze sklonu křivky lze usuzovat na odpor proti plastické deformaci celého systému, což je v dobré relaci s hodnotou H^3/E^2 , kde H je mikrotvrdost a E je efektivní modul pružnosti [19]. Druhý úsek podává informaci o chování systému v oblasti praktického použití, kde dochází k menšímu opotřebení. Sklon tohoto úseku udává postupující opotřebení a únavu systému. Třetí část křivky udává mezní zátěžové hodnoty, kdy dochází k delaminaci povlaku, odhalení a uvolňování částí substrátu. Pro názornější srovnání je možno naměřené střední charakteristické hodnoty kráterů porovnat s odpovídajícími hodnotami pro materiál substrátu bez vrstvy.

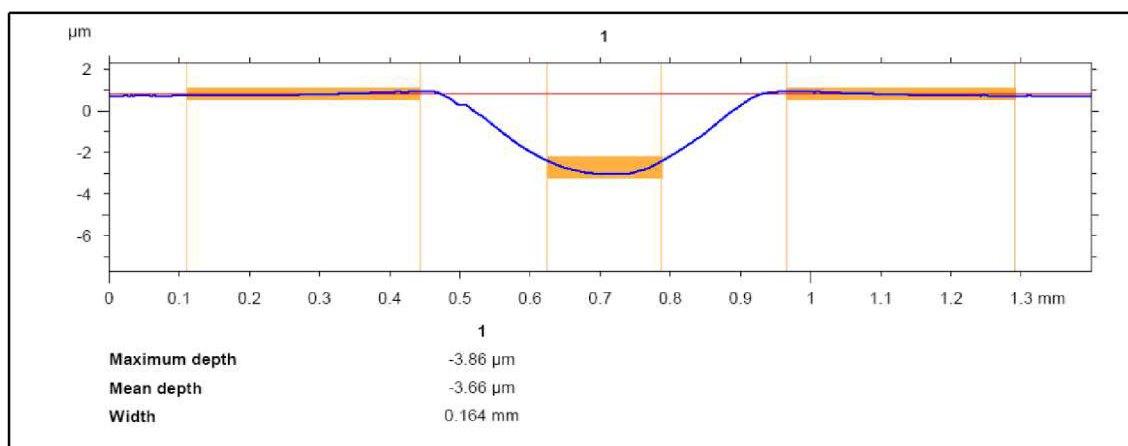


Obrázek 4.2.6. Obecný průběh zátěžové křivky s charakteristickými oblastmi (I-III)

Pro sestavení zátěžové křivky musíme nejprve proměřit velikost jednotlivých kráterů odpovídající určitému počtu úderů kladívka a dané síle úderu. Pro měření kráterů byl použit profilometr Talystep. Velikost kráteru můžeme hodnotit několika charakteristickými parametry, které mohou mít různou vypovídající hodnotu. Těmito parametry jsou: hloubka kráteru, průměr kráteru, plocha řezu kráteru a objem kráteru.

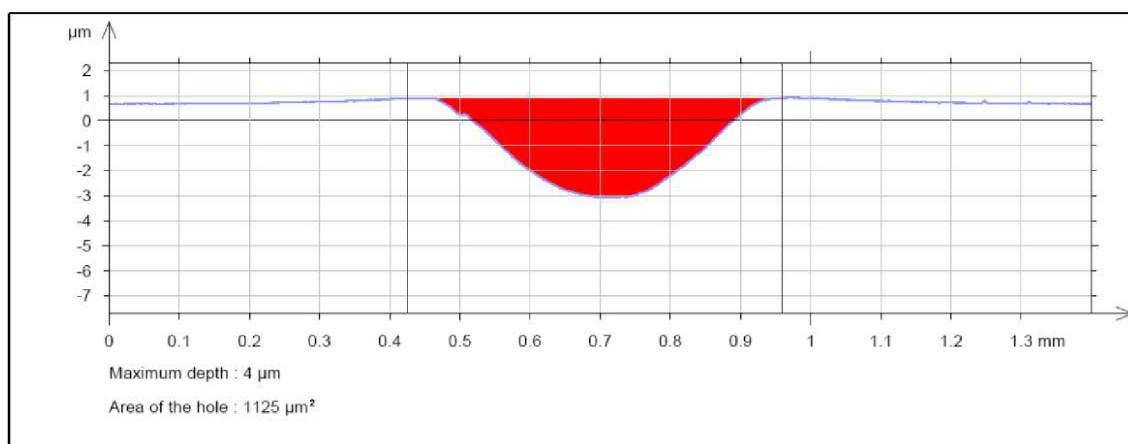


Obrázek 4.2.7. Příklad měření průměru kráteru na profilometru Talystep.



Obrázek 4.2.8. Příklad měření hloubky krátera na profilometru Talystep.

Při měření hloubky krátera je obslužným programem vyhodnocena maximální hloubka a střední hloubka. Maximální hloubka (Maximum depth) krátera je často zatížena velkým rozptylem hodnot při měření kráterů s nerovným dnem. Proto je vhodnější používat střední hloubku (Mean depth), která je vypočtena z rozdílu hladiny rovnoběžné s povrchem vzorku a průměrnou hodnotou z jednotlivých změřených bodů na dně krátera.



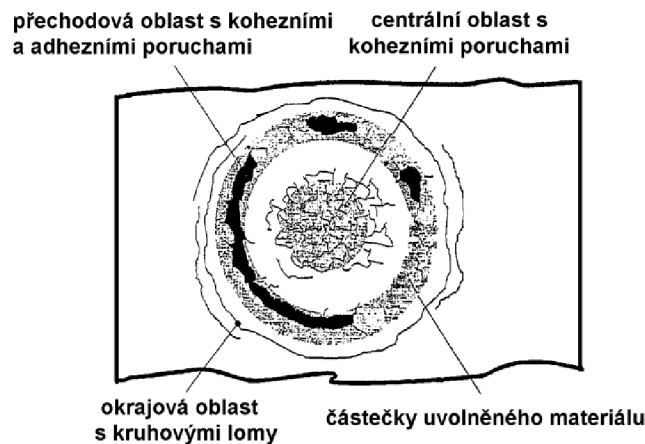
Obrázek 4.2.9. Příklad měření plochy řezu kráterem na profilometru Talystep.

Plocha řezu kráterem je programem vypočtena z jednotlivých změřených bodů profilu mezi okraji krátera a rovinou vzorku. Plocha řezu kráterem je charakteristický parametr změřený profilometrem, který nejlépe vystihuje velikost krátera.

Ještě lépe by charakterizoval velikost krátera jeho objem. K měření objemu krátera je ovšem nutné použít některého 3D profilometru. Zde mohou nastat potíže s přesností měření v ose Z v porovnání s potřebným zorným polem, nebo s rychlostí celého měření. Z tohoto důvodu nedostupnosti vhodného 3D profilometru, bylo použito pouze 2D profilometru, který vyhovuje svými rozsahy i přesností a je dostupný na mém pracovišti v ÚPT AV ČR v.v.i. Dalším způsobem, jak získat hodnotu objemu, je

vypočítat ji z parametrů hloubky kráteru a jeho průměru. Musíme potom předpokládat, že je kráter dokonale symetrický a má rotační tvar.

Druhý způsob jak vyhodnocovat výsledek dynamického testu otěru tenkých tvrdých vrstev, je za pomoci mikroskopu a analýzy jednotlivých poruch. Na samotném kráteru lze optickým mikroskopem sledovat vznik a nárůst poruch. Pro lepší vyhodnocení byl sestaven model [16] rozmístění poruch uvnitř a vně kráterů. Na obrázku 4.2.10. jsou vidět tři oblasti, centrální ve dně kráteru, přechodová ve stěně a vnější mimo kráter. V centrální oblasti se jedná jen o kohezní poruchy, vyskytující se u všech vzorků povlaků. Vznikají v důsledku extrémního tlaku v ose dopadající kuličky. Přechodová oblast poruch zahrnuje část stěny kráteru, kde dochází k částečnému vytlačení materiálů systému. Kromě kohezních poruch se objevují i poruchy adhezní. Pro odhad opotřebení a únavy systému podává tato oblast nejvíce informací.



Obrázek 4.2.10. Model rozmístění poruch uvnitř a vně kráteru [16].

Kombinací vyhodnocení zátěžové křivky a analýzy poruch uvnitř kráterů vzniklých při dynamickém testu otěru tenkých tvrdých vrstev lze získat informace o chování vrstev v dynamickém režimu namáhání potřebné pro srovnání různých systémů vrstva-substrát a určení jejich odolnosti proti dynamickému namáhání. Ze zátěžové charakteristiky lze získat informaci o schopnosti systému vrstva-substrát odolávat bez poškození danému zatížení a v kombinaci s mikroskopickou analýzou kráterů získat informaci o způsobu degradace systému.

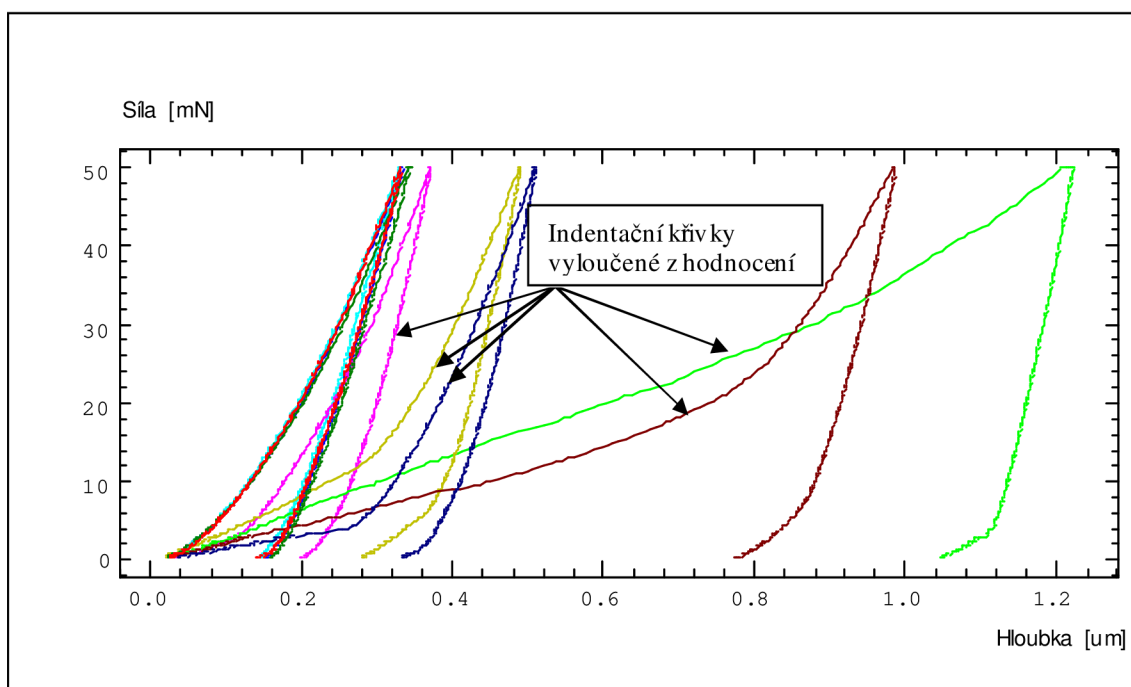
V této kapitole byl navržen postup testování povlakovaných částí pomocí dynamického testeru a výběr parametrů měřených ve vytvořeném kráteru. Základním výstupem této metody je zátěžová křivka současně s obrazovou dokumentací kráterů z jednotlivých měřených bodů. Tato obrazová dokumentace je doprovázená analýzou jednotlivých typů poruch uvnitř kráteru.

4.3 Porovnání se standardními diagnostickými metodami tvrdých vrstev

V rámci tohoto testu byly porovnávány tvrdé vrstvy, které prošly standardními tribologickými diagnostickými metodami jako nanoindentační testy tvrdosti, test adheze Rockwellovým indentorem, pin-on-disc a lineární vratný tribometr. Ukázalo se, že zkoušky adheze, otěru, koeficientu tření, ani tvrdosti a modulu pružnosti nepřinášejí dostatečné informace o chování vrstev v dynamickém režimu namáhání.

Pro toto porovnání byly vybrány vzorky W-C:H a Cr-C:H. Materiálem substrátu byla v obou případech nástrojová ocel s tvrdostí 62 HRC. Tloušťka nanoseného povlaku byla kolem 4 μm , Povlak se skládá z adhezivní vrstvy nitridu chrómu o tloušťce 0,2 až 0,5 μm a funkční vrstvy a-C:H dopované v jednom případě wolframem a v druhém případě chromem. Tloušťka vrstev byla hodnocena pomocí kalotestu.

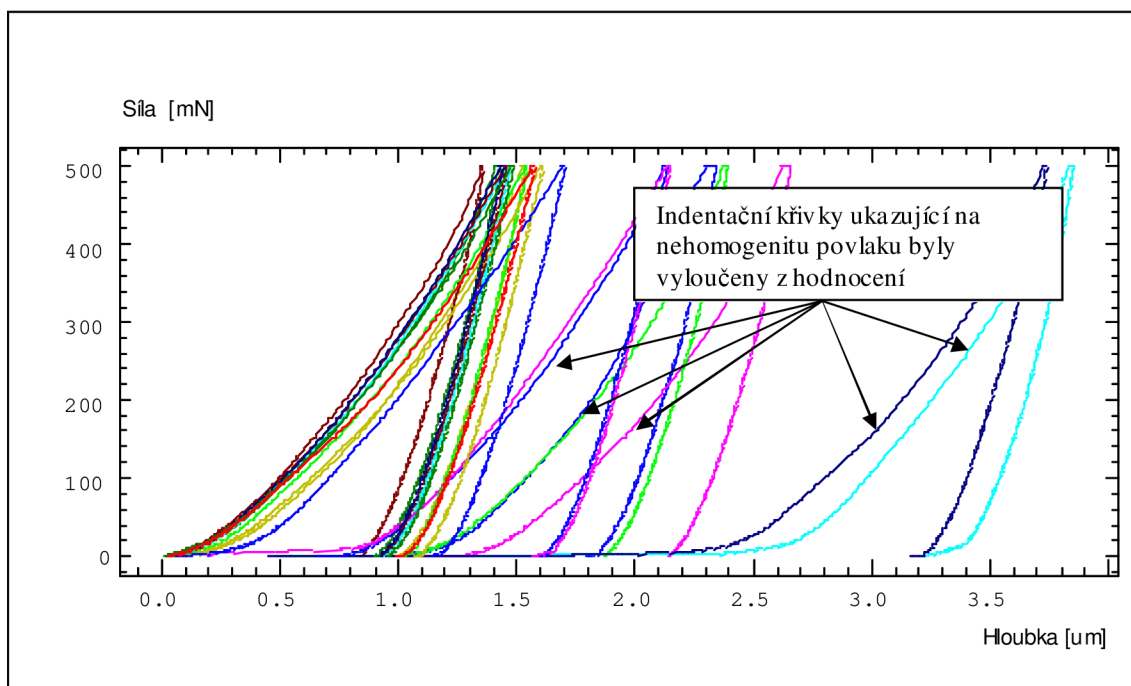
Příklad takové nanoindentační zkoušky je na obrázku 4.3.1. Zkouška byla prováděna na přístroji Fisherscope H100 s Vickersovým diamantovým hrotem na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Vlivem drsnosti povrchu byl velký rozptyl v naměřených nanoindentačních zátěžových a odlehčovacích křivkách. Pro vyhodnocení tvrdosti a modulu pružnosti bylo nutné vyřadit ze souboru křivky posunuté vlivem drsnosti povrchu.



Obrázek 4.3.1. Nanoindentační zátěžové a odlehčovací křivky při maximální zátěži 50 mN na vorku Cr - C:H [29].

Vliv nehomogenity povlaku je potom vidět na obrázku 4.3.2., kdy při maximální indentační síle 500 mN je rovněž vidět posunutí křivek k větším hloubkám průniku,

než by tomu bylo u homogenního vzorku. Tyto indentační křivky musely být rovněž vyloučeny z celkového hodnocení.

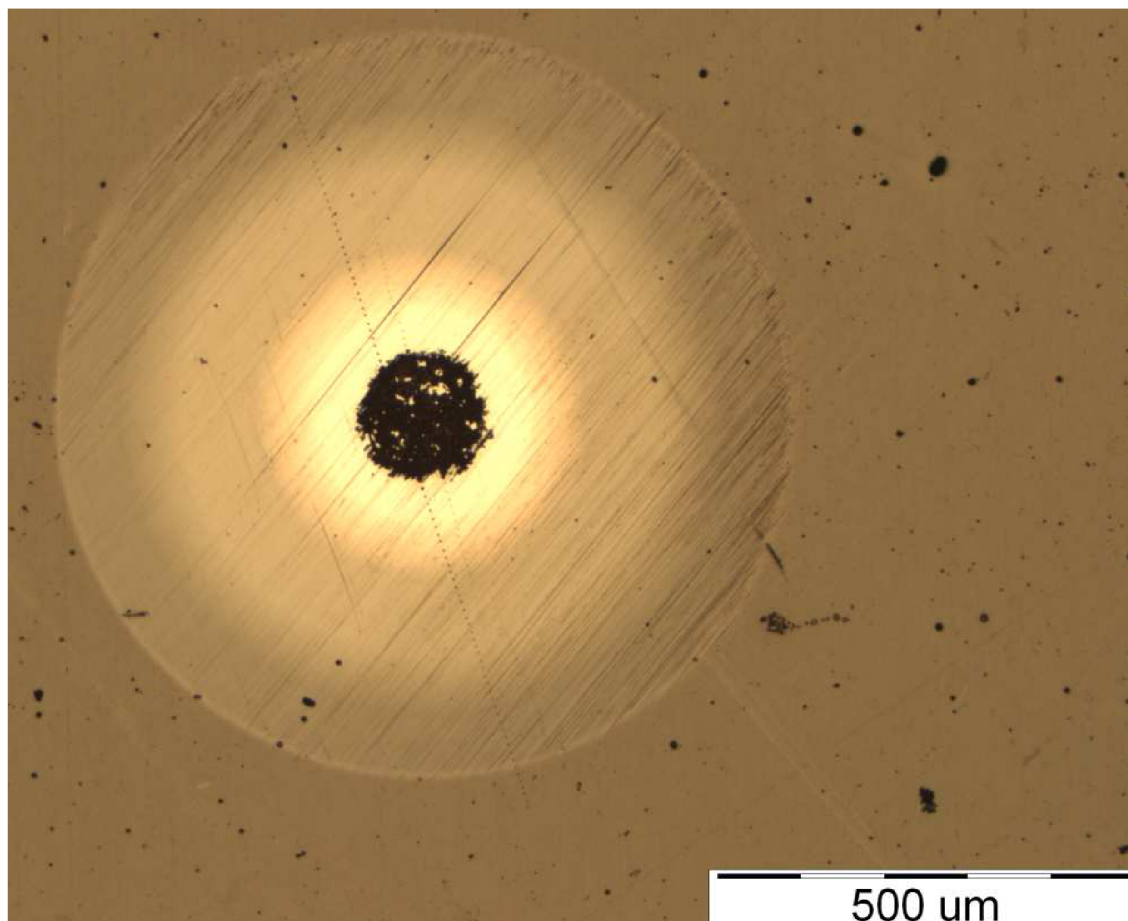


Obrázek 4.3.2. Nanoindentační zátěžové a odlehčovací křivky při maximální zátěži 500mN na vzorku Cr-C:H [29].

Tabulka výsledků nanoindentační zkoušky na vzorku Cr-C:H [29]. Hodnoty uvedené v prvním řádku pro zátěž 10mN jsou zatíženy chybou téměř 15% v důsledku drsnosti povrchu. Ostatní hodnoty mají chybu pod 10%.

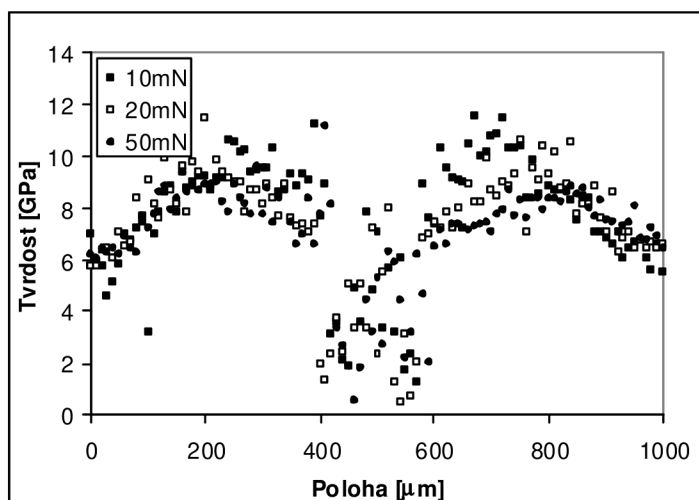
<i>F</i>	<i>HU</i>	<i>HUpl</i>	<i>Y</i>	<i>hmax</i>	<i>We/Wtot</i>
<i>mN</i>	<i>GPa</i>	<i>GPa</i>	<i>GPa</i>	<i>μm</i>	<i>%</i>
10	14,6	43,3	385	0,16	69
20	13,0	33,3	329	0,24	66
30	13,7	35,9	351	0,29	67
40	12,4	31,2	311	0,35	62
50	12,3	32,9	299	0,39	63
100	12,7	28,9	337	0,55	55
200	12,0	22,9	359	0,81	44
300	8,3	13,1	272	1,18	44
500	7,6	13,2	225	1,58	38
1000	7,9	13,5	231	2,11	38

Kalotest na vzorku W-C:H je zobrazen na obrázku 4.3.3. Pomocí tohoto kalotestu byla zjištěna tloušťka jednotlivých vrstev a celková tloušťka systému 4μm.

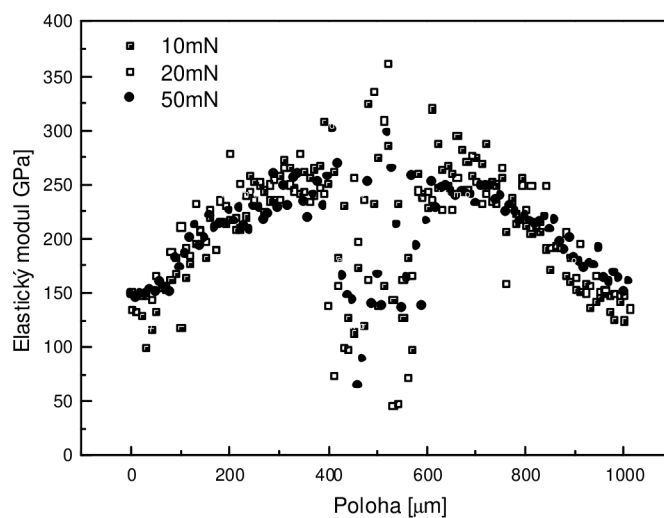


Obrázek 4.3.3. Kalotest vzorku W-C:H ve kterém byl dále měřen nanoindentorem průběh tvrdosti a elastického modulu [29].

V místě, kde je odhalený substrát vzorku, je velká drsnost, proto jsou měření v těchto místech zatížena značnou chybou. Toto měření bylo provedeno s cílem zjistit průběh tvrdosti v jednotlivých vrstvách systému.

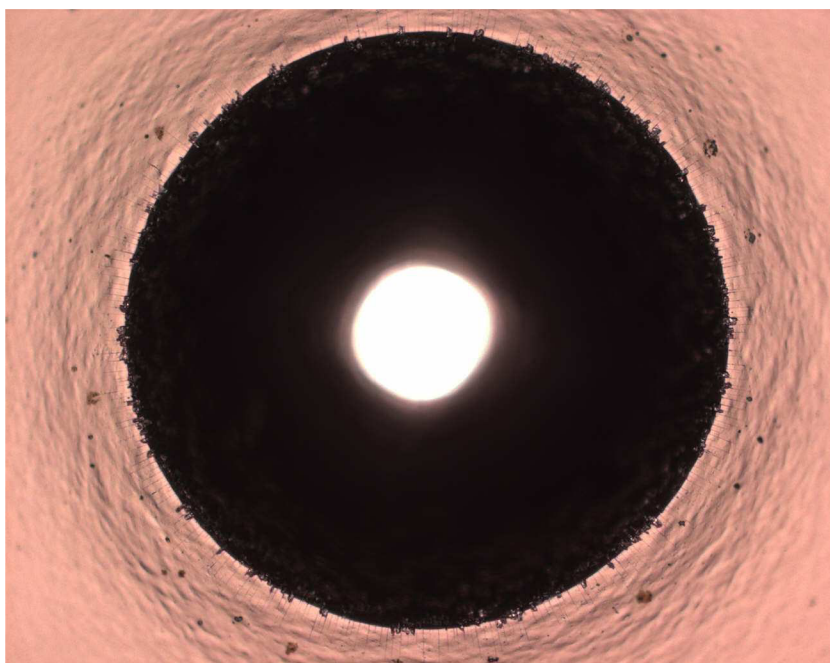


Obrázek 4.3.4. Průběh tvrdosti od okraje kalotestu přes střed k dalšímu okraji [29].



Obrázek 4.3.5. Průběh elastického modulu měřeného postupně napříč kalotou. Měření bylo provedeno pro maximální zatěžovací síly 10 mN, 20 mN a 50 mN [29].

Adheze povlaků u porovnávaných vzorků byla ověřována Rockwellovým indentorem. Takzvaný „Mercedes test“ spočívá ve vtláčení kužele indentoru do vzorku silou 1500 N a následného vyhodnocení poškození mikroskopem. Tento test prokázal vyhovující adhezi povlaku k substrátu.



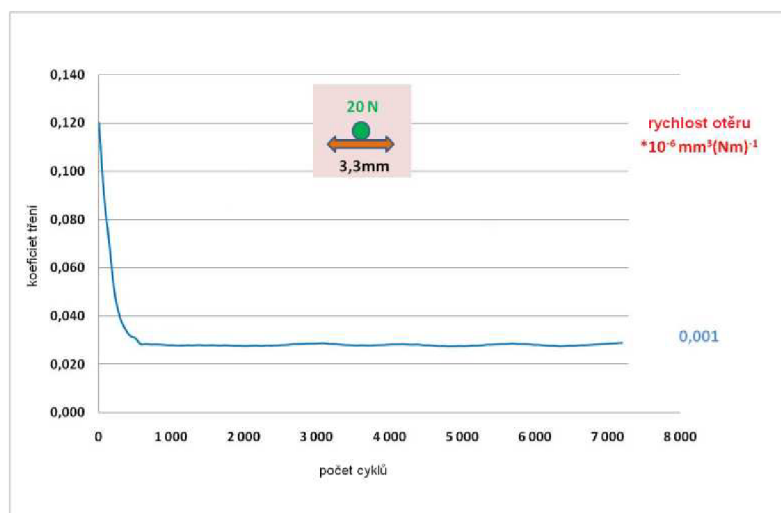
Obrázek 4.3.6. Příklad testu adheze použitím Rockwellova indentoru.

Porovnávané vrstvy byly testovány na vratném tribometru obrázek 4.3.7. U obou měřených vrstev se potvrdil nízký koeficient tření a malý otěr.



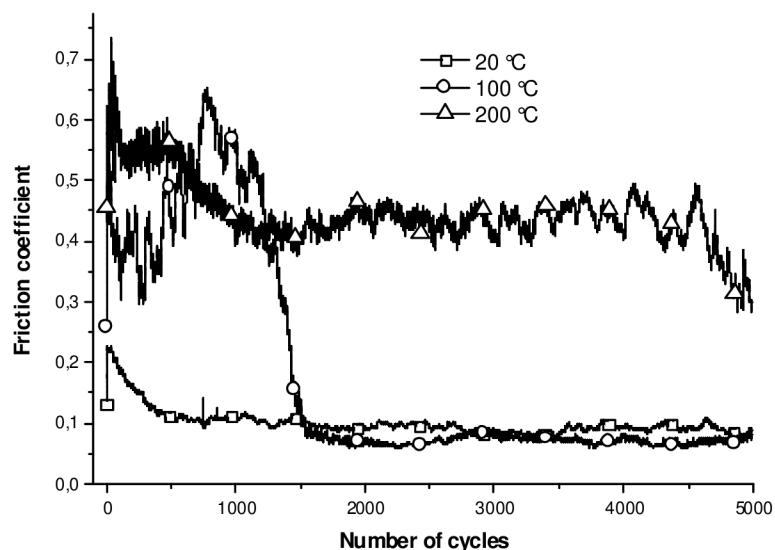
Obrázek 4.3.7. Lineární vratný tribometr (vyvinutý v HVM plasma s.r.o.) [33].

Průběh koeficientu tření a výsledný otěr typického vzorku je zaznamenán na obrázku 4.3.8. Jedná se o vzorky s velmi nízkou rychlostí otěru a malým koeficientem tření pod 0,04.



Obrázek 4.3.8. Záznam měření koeficientu tření a otěru z vratného lineárního tribometru. Normálové ztížení vzorku bylo nastaveno na 20N. Délka dráhy pin tělíska na vzorku byla 3,3 mm [33].

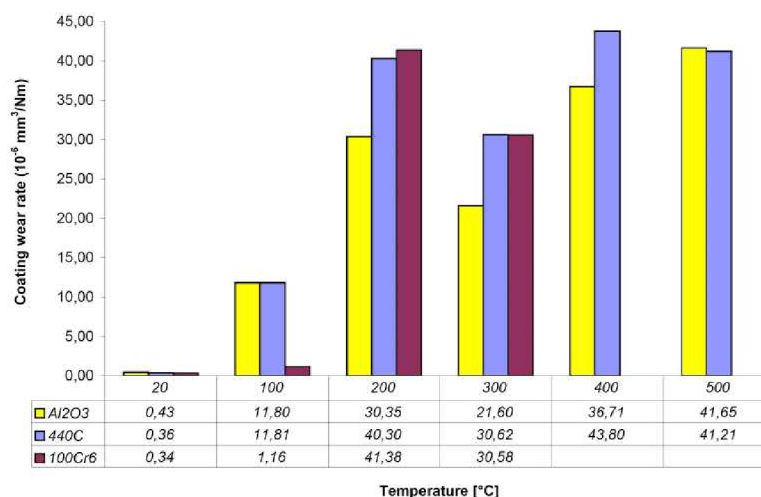
Další test vrstev byl proveden na vysokoteplotním tribometru [40]. Z výsledků tribologického měření je zřejmý limit použitelnosti testované vrstvy. Koeficient tření se při 200°C stává nestabilním a roste na hodnotu kolem 0,45. Několikanásobně vzrostlo také opotřebení a v některých místech došlo k odhalení substrátu. Typický vývoj koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů je prezentován na obrázku 4.3.9.



Obrázek 4.3.9. Průběh koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů při teplotě 20°C 100°C a 200°C na vzorku W-C:H [40].

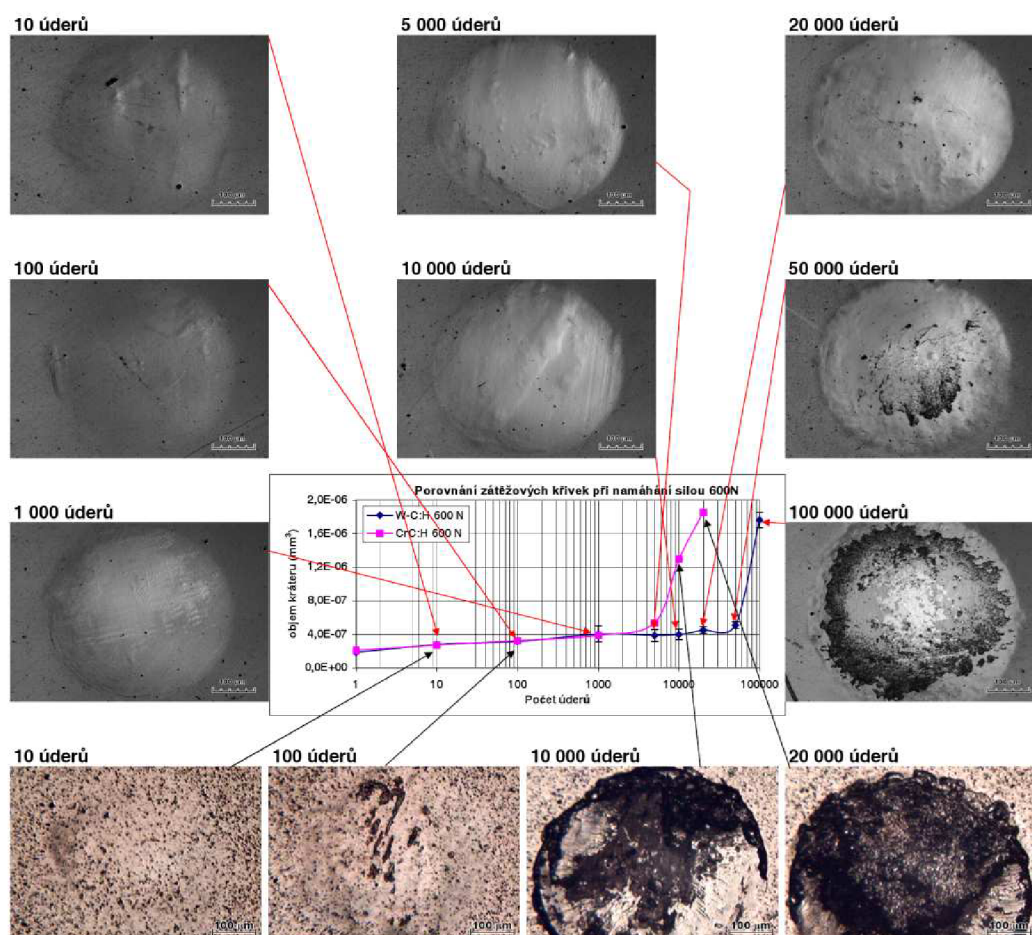
Při pokojových teplotách je průběh koeficientu tření stabilní a po krátkém zaběhnutí okolo 500 cyklů se ustálí na průměrné hodnotě okolo 0,1. Testovací kulička vykazovala minimální poškození povrchu, byla ovšem pokryta souvislou vrstvou přenesenou při tření ze vzorku. Rychlost opotřebení byla $0,43 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, což je blízko minimální měřitelné hodnotě. Vytvořená dráha na vzorku byla velmi hladká bez výrazného poškození povrchu. Došlo převážně k vyleštění povrchu.

Při teplotě 100°C byl průběh koeficientu tření nestabilní a až do 1500 cyklů byla jeho hodnota zvýšená okolo 0,5. Od 1500 se kulička pokryla uvolněnými zbytky vrstvy a koeficient tření se snížil. Rychlost opotřebení vzrostla na $12 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Hloubka průniku do vrstvy byla kolem 0,5 μm . Opotřebení ve stopě bylo výraznější, hrubější s mnoha rovnoběžnými škrábanci. Rychlost opotřebení testovaného vzorku v závislosti na materiálu použitého pin tělíska (kuličky) pro teploty 20°C až 500°C je prezentována na obrázku 4.3.10.



Obrázek 4.3.10. Výsledek z vysokoteplotního pin-on-disc testu na vzorku W-C:H. Velikost otěru v závislosti na materiálu pin tělíska a teplotě [40].

Porovnáním zátěžových křivek vzorků W-C:H a Cr-C:H zjistíme více jak řádový rozdíl v dynamické odolnosti proti opotřebení, jak je vidět na obrázku 4.3.11. Oba vzorky se při statických zkouškách chovaly velice podobně. Při dynamickém namáhání se zpočátku do (1000 úderů) tyto vzorky prakticky neliší. Výraznější rozdíly jsou pozorovatelné již při 10 000 úderech, kdy se na vzorku s vrstvou Cr-C:H projevuje velké množství kohezních trhlin v prostřední části kráteru a adhezní selhání na okrajích kráteru. Při 20 000 úderech je na vzorku Cr-C:H odstraněna větší část povlaku a dochází k rozbíjení substrátu. Oproti tomu na vorku W-C:H při 20 000 úderech jsou jen drobné kohezní prasklinky na dně kráteru. Počátky degradace W-C:H jsou zřetelné až při hodnotách 50 000 úderů. Tento výrazný rozdíl v chování systému vrstva-substrát není možné odhalit jinou tribologickou zkouškou než metodou dynamického testování otěru.



Obrázek 4.3.11. Porovnání zátěžových křivek v zorku W-C:H a Cr-C:H

Značný rozdíl v únavovém chování zkoumaných vrstev nebylo možné zjistit z předchozích tribologických testů a nanoindentačních zkoušek.

Dynamická metoda testování přináší oproti nanoindentačním měřením, měřením adheze, měřením ořeru a koeficientu tření zcela nové informace, těmito metodami nezískatelné. Jak je z výše uvedených příkladů vidět, i vzorky, které vykazují vysokou tvrdost ve srovnání s podložkou, zcela vyhovující přilnavostí vrstvy k podložce, malý ořer a přijatelný koeficient tření, se přesto při dynamickém namáhání mohou chovat zcela rozdílně. V této kapitole je zdokumentováno nutnost provádět dynamické zkoušky u těch výrobců strojních součástí a nástrojů, popřípadě jiných dynamicky namáhaných komponent v případě, že se tento výrobce snaží optimalizovat chování povlakované komponenty, která je při svém provozu dynamicky namáhaná.

Dynamická metoda testování je v kombinaci s nanoindentačním měřením, měřením adheze, měřením ořeru a koeficientu tření za pokojových teplot nebo měřením koeficientu tření a ořeru za zvýšené teploty, jednodušší a podstatně méně nákladná při optimalizaci systému vrstva-substrát, než časově náročné zkoušky životnosti na hotových výrobcích.

4.4 Porovnání vzorků s vrstvami TiCN nanesenými různými technologiemi

Stále významnější část aplikací povlaků TiCN se objevuje u nástrojů a strojních součástí používaných při periodickém namáhání. Jde zejména o razicí, tvarovací, protlačovací a ořezávací nástroje, různá táhla, součásti klikových mechanismů a další. Již při prvním dotyku je systém povlak - substrát namáhán velkým tlakem, který většinou způsobí vznik poruchy v substrátu v důsledku jeho plastické deformace. Tvrdá a často křehká vrstva na povrchu nemůže tuto deformaci sledovat a dojde k vzniku kohezních resp. adhezních poruch. Tato kapitola se zabývá porovnáním vlastností systémů tenká vrstva - substrát vytvořených třemi technologiemi povlakování (CVD, PVD, PACVD). Tyto metody umožňují vytváření vrstev, multivrstev a gradientních vrstev s dobře kontrolovatelným chemickým složením.

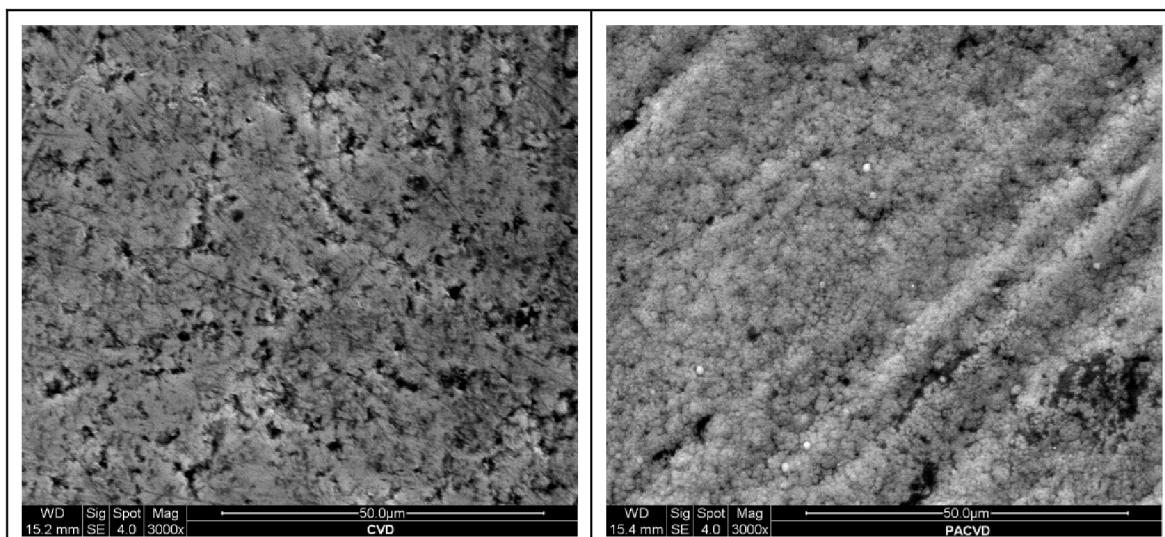
Hodnocené vzorky jsou uvedeny v tabulce 4.4.1. Vzorek S01 byl deponován standardně používanou metodou CVD. Metoda CVD je založena na heterogenní chemické reakci, při níž z výchozích plynných látek vznikají na povrchu substrátu vrstvy požadovaných vlastností. Do pracovního prostoru jsou přiváděny plyny $TiCl_4$, N_2 , CH_4 a H_2 . Nanášení probíhá při teplotě cca 1000 °C, takže pro kvalitu takto vytvářených otěru-vzdorných vrstev má zásadní význam i chemické složení substrátu. Některé oceli jsou pro tuto technologii zcela nevhodné, vrstva se odlupuje již po vychladnutí. Proto byla jako substrát zvolena klasická rychlořezná ocel 19 830, se kterou jsou výborné zkušenosti při povlakování nástrojů pro práci za studena. Substráty byly před depozicí broušeny na $Ra = 1,6$ nm. Po depozici následuje finální zušlechťování - kalení a popouštění, které má zásadní význam pro konečné mechanické vlastnosti součásti s CVD povlakem. Vakuové kalení s násobným popouštěním umožňuje volbu optimálního poměru povrchové tvrdosti a houževnatosti jádra. Vzorek S02 je také z rychlořezné oceli 19 830 s povlakem TiCN deponovaným PVD technologií. V tomto případě použitá technologie dovozovala vytvořit tloušťku povlaku pouze 0,9 μm . Výhodou pro tento vzorek je nejmenší drsnost povrchu.

Tabulka 4.4.1. Specifikace porovnávaných vzorků, technologie jejich přípravy, drsnosti povrchu a tloušťky vrstvy

Vzorek	Technologie	Ra [μm]	Tloušťka [μm]
S01	CVD	0,17	11,6
S02	PVD	0,05	0,9
S03	PACVD	0,07	4,9
S04	PACVD	0,06	2,0

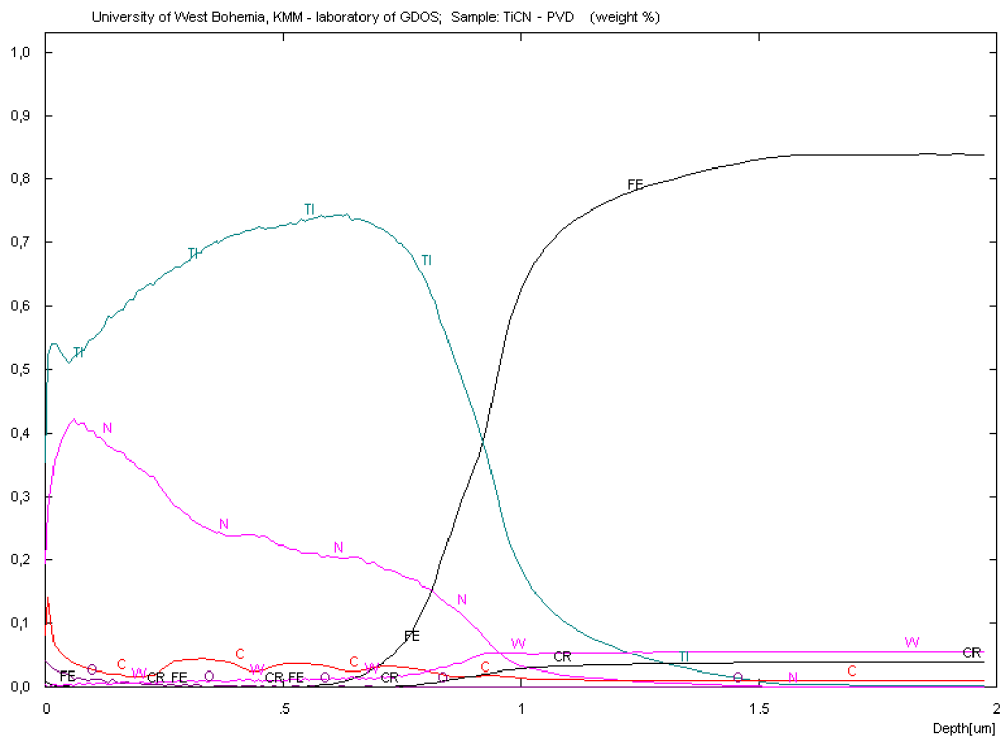
Metoda PACVD navazuje na výhody obou klasických metod. Díky použití plazmy může chemický proces probíhat při nižší teplotě substrátu kolem 500 °C. Další výhodou je možnost deponovat vrstvy na složité tvary součástí a nástrojů včetně dutin, protože chemická reakce probíhá mezi plynem a nástrojem v celém objemu komory. Vzorky S03 a S04 byly rovněž z rychlořezné oceli 19 830 a byla deponovaná také vrstva TiCN ovšem u různých dodavatelů.

Pomocí elektronové mikroskopie byla hodnocena morfologie povrchu. Na mikroskopu FEI QUANTA 200 byly pořízeny snímky povrchu v módu sekundárních elektronů. Vzorek s TiCN vrstvou připravený CVD technologií mívá po depozici velmi členitou morfologii, proto byl následně leštěn. Na obrázku 4.4.1. vlevo je vidět, že leštěním se zarovnal výstupky profilu povrchu, ale ve vrstvě zůstaly prohlubně s krystalickou morfologií původního povrchu. Vrstva TiCN připravená technologií PACVD měla povrch výrazně méně členitý, proto nebylo nutné následné přeštěnění.

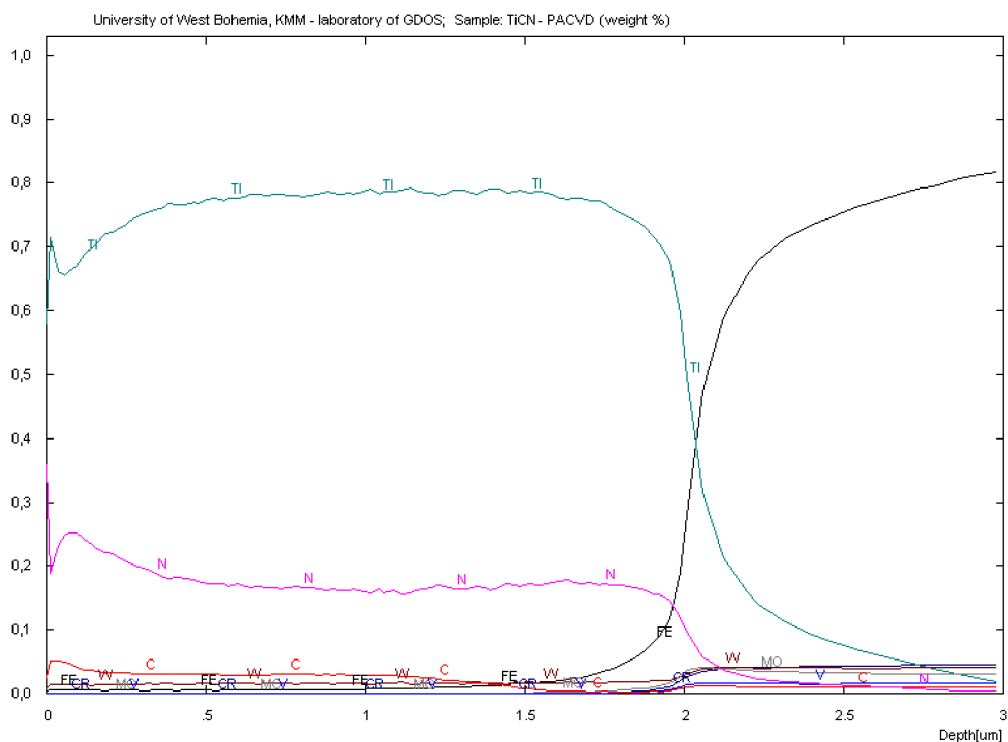


Obrázek 4.4.1. Morfologie povrchu TiCN vrstvy CVD (vlevo) a PACVD (vpravo) [28].

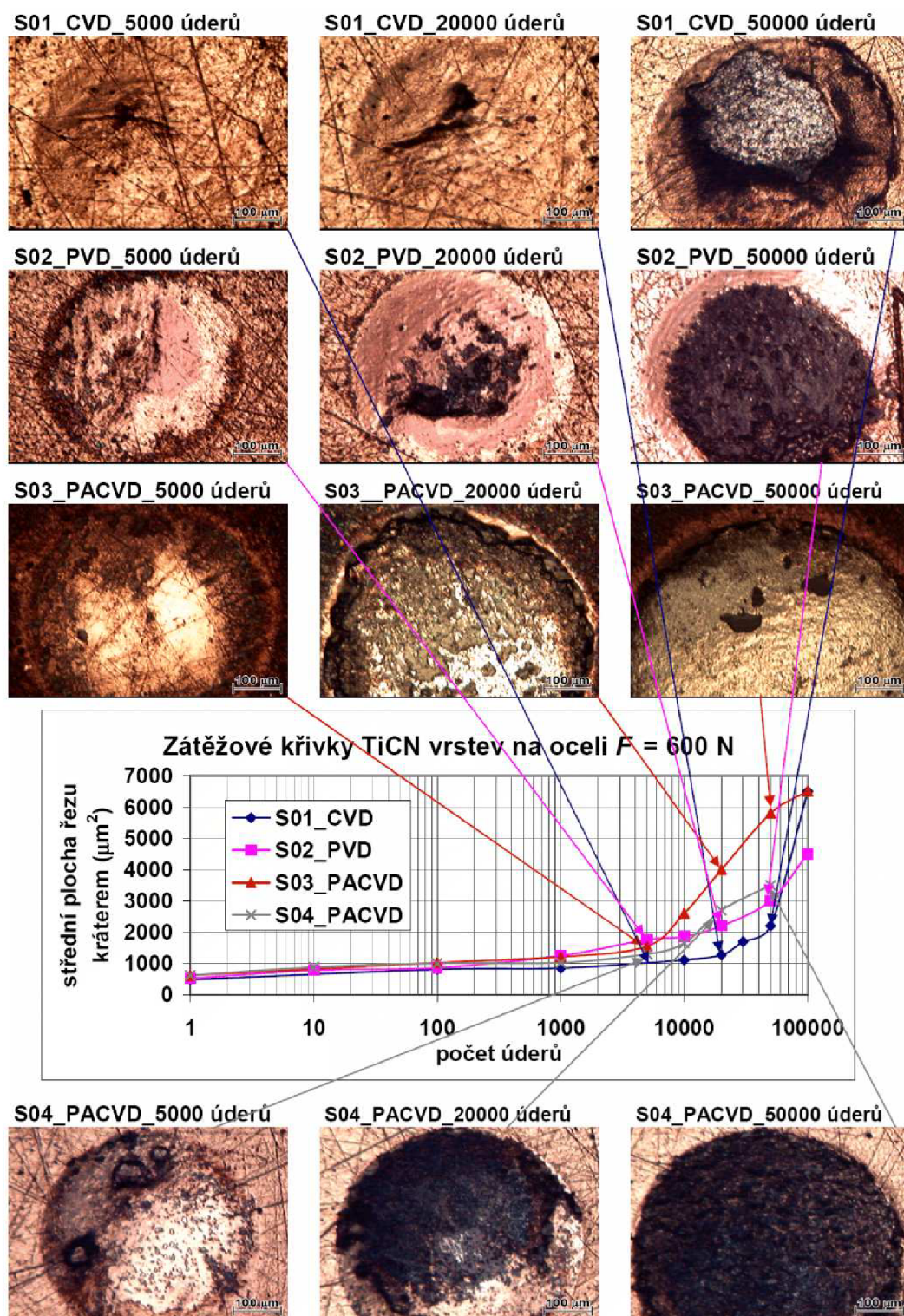
Hodnocení chemického složení bylo provedeno metodou GDOES - optickou emisní spektroskopií s buzením pomocí doutnavého výboje. Měření bylo provedeno na přístroji LECO SDP – 750 na Západočeské univerzitě v Plzni [28]. Při měření jsou postupně odprašovány a analyzovány atomy z povrchu zkoumaného vzorku, takže je možné získat hloubkový koncentrační profil, jak je vidět na obrázku 4.4.2. a 4.4.3. Z těchto koncentračních profilů lze určit stechiometrii vrstev v různé hloubce pod povrchem.



Obrázek 4.4.2. Hloubkové složení v hmotnostních procentech vzorku S02 vytvořeného PVD technologií [28].



Obrázek 4.4.3. Hloubkové složení v hmotnostních procentech vzorku S04 vytvořeného PACVD technologií [28].



Obrázek 4.4.4. Porovnání zátěžových křivek vzorků s TiCN povlakem deponovaným různými technologiemi.

Z porovnání zátěžových křivek na obrázku 4.4.4. je patrné, že pro malý počet do 1000 úderů se porovnávané vzorky příliš neliší. S vzrůstajícím počtem úderů kladívka se začínají projevovat rozdílné vlastnosti jednotlivých vzorků. Drobné poruchy na bocích kráteru se objevily na vzorku S04 již při 5000 úderech.

Přitom při 5000 úderech byl největší kráter na vzorku S02, což můžeme také připisovat nedostatečné tloušťce vrstvy. Při 10000 úderech se nejhůře jeví vzorek S03, kdy dochází k rozsáhlému selhání adheze a delaminaci vrstvy. Mnohem lépe je to vidět po 20 000 úderech. Po 50000 úderech je na vzorku S03 zcela odhalen substrát a zbytky vrstvy působí naopak abrazivně.

U vzorku S01 se při 20000 úderech začínají projevovat drobné kohezní praskliny na dně kráteru, to ovšem nemá vliv na ochrannou funkci vrstvy. Výraznější selhání vidíme až po 50000 úderech, kdy dochází k adheznímu selhání, pravděpodobně na rozhraní vrstvy a substrátu. V tuto chvíli začíná velikost kráteru prudce vzrůstat.

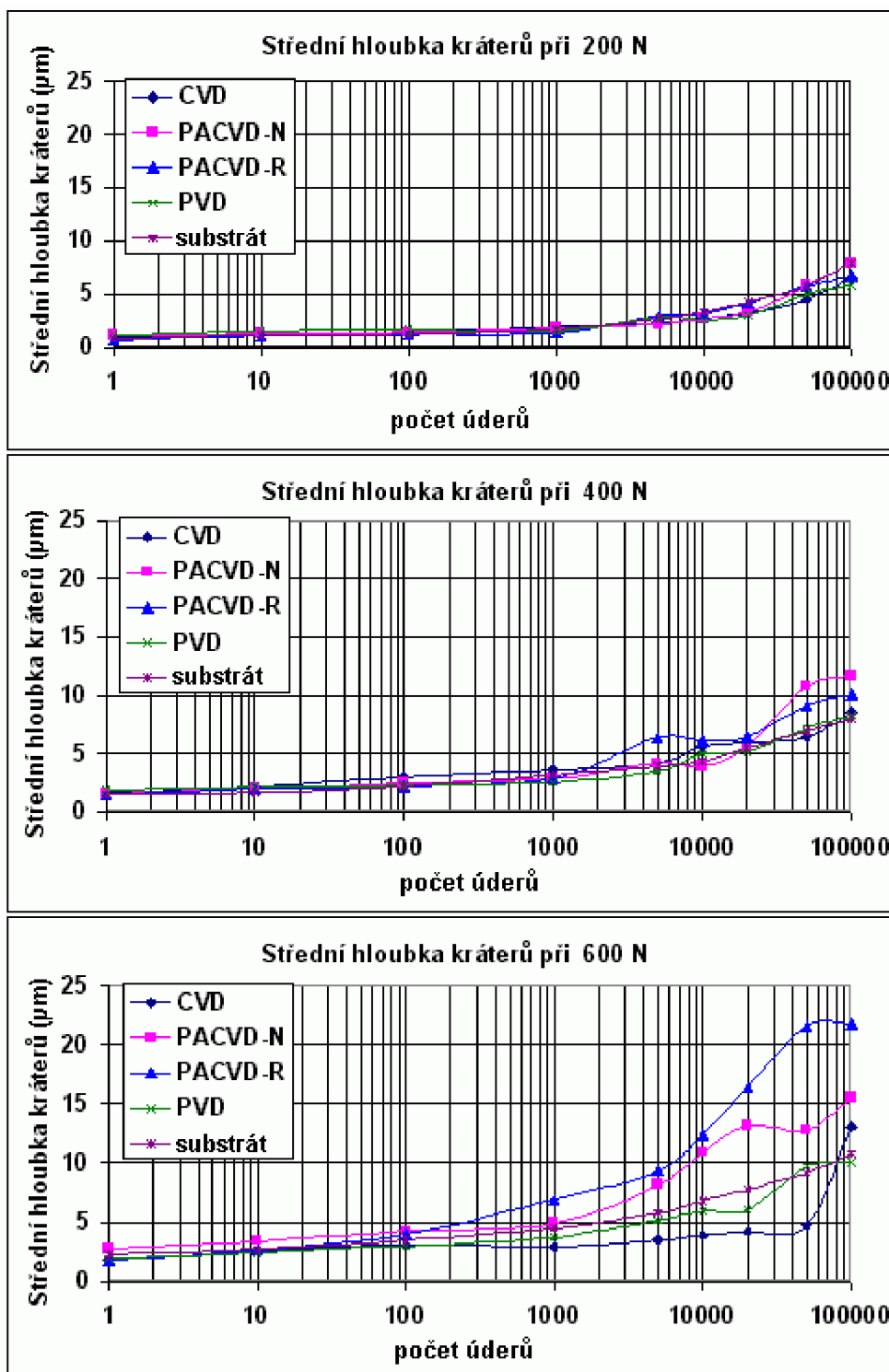
Vzorek S04 velmi dobře odolává dynamickému namáhání až do 10 000 úderů, poté se povlak začíná jemně drolit, ale nedochází k plošnému adheznímu selhání, převládá abrazivní působení zbytků vrstvy.

U vzorku S02 s vrstvou nanosenou PVD technologií se, i přes malou tloušťku vrstvy, daří dobře chránit substrát téměř do 50000 úderů, kdy ještě nedochází k plnému odhalení substrátu, ale vrstva je již značně poškozena a neplní dobře ochrannou funkci.

Při porovnání těchto technologií vychází v dynamické odolnosti velice dobře vzorek S01 povlakovaný CVD technologií, jeho nevýhodou je ovšem značná drsnost povrchu po depozici a nutné přešetření. Nevýhodou této technologie je vysoká teplota depozice, proto jsou vyloučeny některé materiály substrátu.

Druhý v pořadí vyšel z tohoto testu vzorek S02 povlakovaný PVD technologií. Výhodou je velmi malá drsnost po depozici a nízká teplota depozice. Nevýhodou je pak nerovnoměrné nanášení povlaků na šikmých plochách a omezené nebo nemožné nanášení povlaku v dutinách.

U vzorků S03 a S04 nanášených technologií PACVD vidíme značné rozdíly i přes stejný princip depozice. Metodou dynamického testování tenkých tvrdých vrstev můžeme odhalit tyto rozdíly ve funkčnosti povlaků a může pak výrazně pomoci při rozhodování o vhodnosti použití daného povlaku v dynamickém režimu namáhání.



Obrázek 4.4.5. Porovnání různých technologií použitých k nanesení ochranného povlaku. Zátěžové křivky pro sílu úderu 200 N 400 N a 600 N [46].

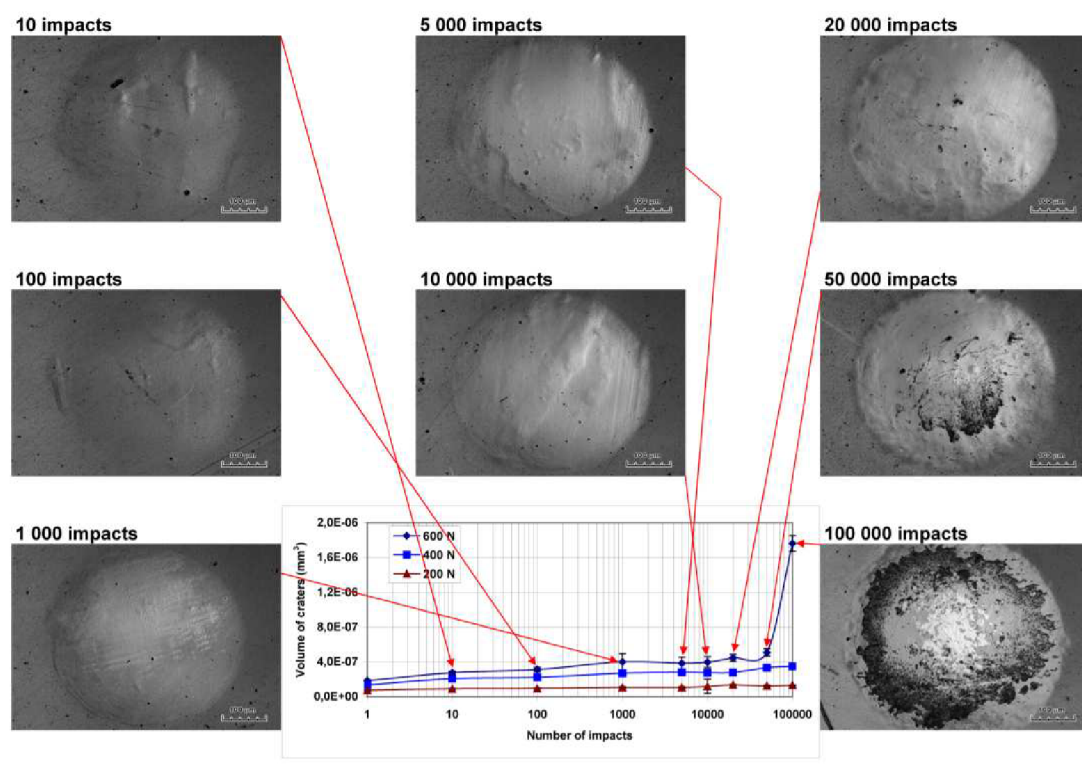
Na obrázku 4.4.5. jsou porovnávány zátěžové křivky pro vzorky povlakované různými technologiemi. Důležité je si zde všimnout, jak se mění zátěžové křivky v závislosti na impulsní síle dopadu kladívka. Je zde také uvedena zátěžová křivka samotného substrátu bez vrstvy, což nám pomůže oddělit vzorky s vrstvami,

kteře chrání substrát před dynamickým namáháním od vzorků, které vrstvy pro dané zatížení již nechrání.

Na prvním grafu, pro dopadovou sílu kladívka 200N na obrázku 4.4.5., můžeme usoudit, že vrstvy nanosené všemi uvedenými technologiemi chrání substrát přibližně stejně. Je zde také velmi malý rozptyl naměřených hodnot hloubky kráterů.

Pro vyšší sílu dopadu kladívka 400N pozorujeme větší rozptyl hodnot hloubky a projevují se také rozdílné vlastnosti vrstev nanosenými různými technologiemi. Můžeme také pozorovat, že vrstvy nanosené technologií PACVD přestávají u obou vzorků plnit svou funkci již při 10000 úderech. Pokud v tomto případě dojde k narušení povlaku a uvolní se drobný úlomek vrstvy, může působit v kráteru abrazivně a způsobovat větší poškození substrátu, než v případě substrátu nechráněného vrstvou.

Tyto rozdíly v chování jednotlivých vzorků se dále zvýrazní při použití síly dopadu 600 N. Z tohoto grafu je také patrné, že při adhezním selhání povlaku se vytvoří mnohem hlubší kráter, než u vzorku bez povlaku. Také z grafu vidíme, že testovaný povlak PVD chrání podložku, pro toto zatížení 600N, do 20000 úderů a povlak nanosený CVD technologií dokonce do 50000 úderů.



Obrázek 4.4.6. Zátěžové křivky při nastavené síle úderů 200 N 400 N a 600 N. Vrstva W-C:H na oceli [40].

Vzhledem k tomu, že povlak mívá velice často ještě další funkci jako je snížení tření nebo oxidační bariéra, musíme počítat s tím, že při jeho porušení již tuto vlastnost jistě ztratil. Pokud bude systém vrstva - substrát navržen optimálně a nebude docházet

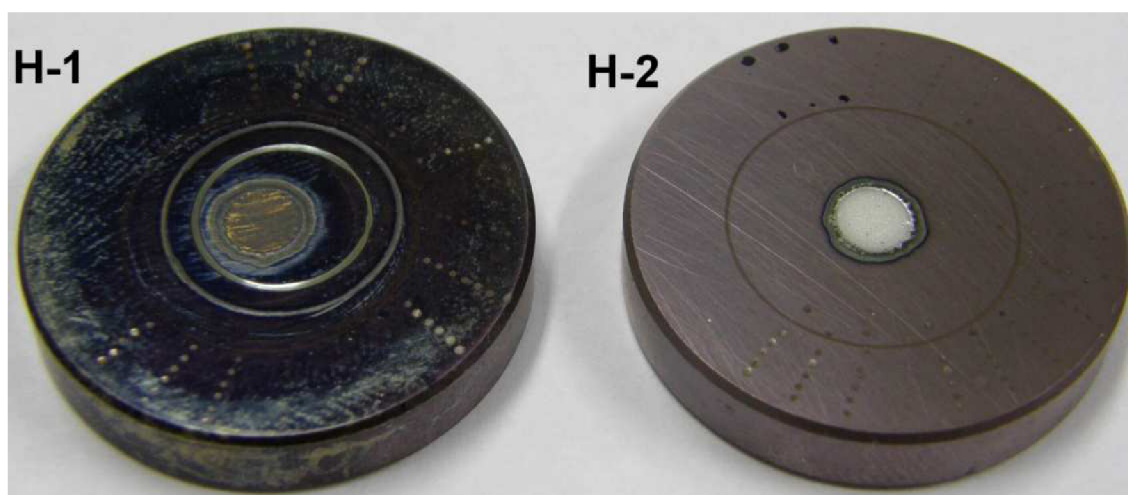
k jeho nadkritickému zatěžování, potom může ochranný povlak vydržet téměř neomezenou dobu a chránit tak součást, která by bez povlaku byla již poškozena. Důkazem je příklad povlaku, který se při síle dopadu kladívka 400 N nepodařilo porušit ani po 100000 úderech, jak je vidět na obrázku 4.4.6.

V této kapitole byly použity navržené diagnostické postupy pro charakterizaci tvrdých otěru-odolných vrstev deponovaných různými technologiemi. Každá depoziční technologie má ze svého fyzikálního principu jisté výhody a nevýhody. Přesto, že zkoušená vrstva TiCN má stejné prvkové složení, její vlastnosti se při dynamickém namáhání výrazně liší, pravděpodobně díky rozdílné struktuře povlaku, rozdílech v pnutí ve vrstvě. Díky otestování samotného substrátu bez vrstvy a jeho porovnání s identickým substrátem, který byl povlakován, bylo možné také určit, které vrstvy ve skutečnosti nástroj chrání, a které zhoršují chování celého systému vrstva-podložka při dynamickém namáhání. Rozdíly v odolnosti vůči dynamické zátěži se ukázaly především pro vyšší síly úderu kladívka testeru. Bez dynamického testování by nebylo rozdílnou funkčností jednotlivých vrstev možné rozlišit jinak než mnohem dražšími, časově náročnějšími a hůře kontrolovatelnými zkouškami přímo na hotových výrobcích. Z uvedených rozdílných výsledků jednotlivých vrstev také vyplývá, že můžeme porovnávat nejenom různé technologie, ale také různé zařízení používající v principu stejnou technologii.

4.5 Hodnocení vlivu tepelné zátěže na odolnost vrstev TiCN deponovaných PACVD technologií proti dynamickému namáhání.

Výhodou metody PACVD je možnost vytvářet vrstvy, multivrstvy a gradientní vrstvy s dobře definovaným chemickým složením. Další výhodou je nižší teplota depozice, než u běžné CVD technologie. Pomocí metody GDOES (optickou emisní spektroskopii s buzením pomocí doutnavého výboje) byly hodnoceny hloubkové profily chemického složení a tloušťka vrstev. Adheze vrstev k substrátu byla hodnocena indentační zkouškou Rockwellovým kuželem při zatížení 1500 N. Nanoindentční metodou byly hodnoceny hloubkové profily nanotvrdosti a indentačního modulu pružnosti systému tenká vrstva - substrát. Tribologické vlastnosti byly hodnoceny metodou pin-on-disc za normálních i zvýšených teplot [43].

Byly hodnoceny dva vzorky s vrstvou TiCN deponovanou na substrát z rychlořezné oceli 19 830 tvrdosti 61 HRC. Depozice probíhala při teplotě 510 °C technologií PACVD a vrstvy byly 2,4 µm silné. Průměr vzorků byl 25 mm a tloušťka 5 mm. Testované vzorky jsou na obrázku 4.5.1.

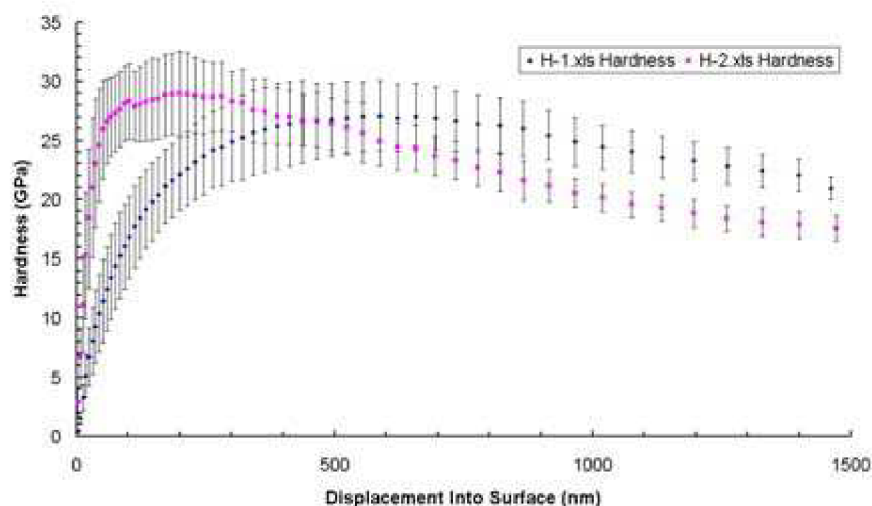


Obrázek 4.5.1. Dvojice původně identických vzorků, Vzorek H-1 byl proměřen po vysokoteplotní tribologické zkoušce.

Po zjištění vlastností vrstvy po vysokoteplotním tribologickém testu pin-on-disc byla proměřena tvrdost a indentační modul pružnosti. Měření bylo provedeno na Západočeské univerzitě v Plzni na přístroji Nano Indenter XP. Tento přístroj zaznamenává indentační křivku, tedy závislost hloubky proniknutí indentoru do materiálu během jeho zatěžení i odlehčování na velikosti zatížení. Vyhodnocením zaznamenaných křivek lze získat informaci o nanotvrdosti, modulu pružnosti, velikosti

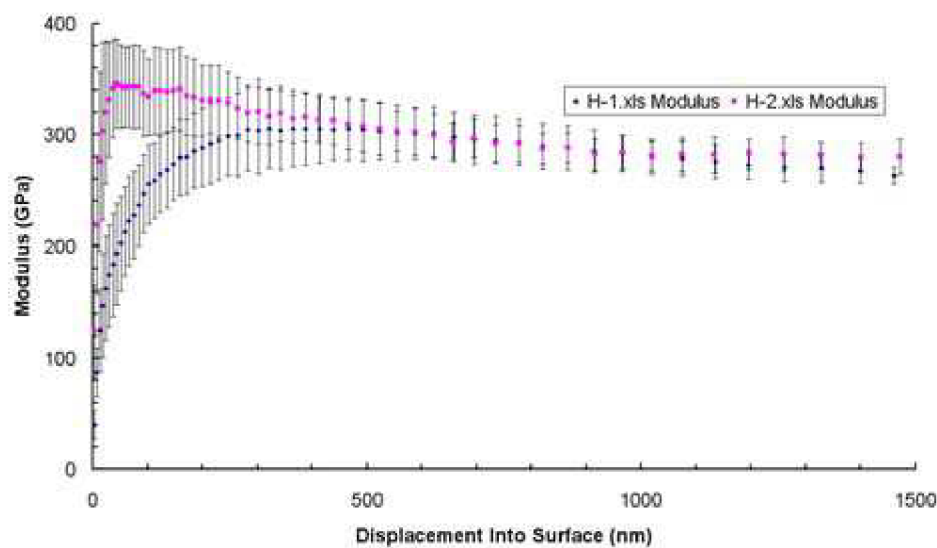
energie spotřebované při indentaci, její elastickou a plastickou složku. Přídavný modul CSM (continuous stiffness measurement – kontinuální měření tuhosti) umožňuje měřit kontaktní tuhost kontinuálně v průběhu zatěžování a získat tak hlubkové změny hodnot nanotvrdosti a indentačního modulu pružnosti v průběhu pronikání indentoru do materiálu.

Závislost indentační tvrdosti na hloubce vtisku byla u vzorku H-1 provedena až po vysokoteplotní tribologické zkoušce pin-on-disc. Účelem bylo zjistit, jak se mění mechanické vlastnosti vrstev po teplotním namáhání. Na obrázku 4.5.2. je změřená závislost indentační tvrdosti na hloubce vtisku obou vzorků. Ze závislosti je patrné, že u tepelně namáhaného vzorku H-1 se snížila indentační tvrdost a její maximum se přesunulo do větší hloubky. S rostoucí hloubkou vtisku se projevuje ovlivnění měkčím substrátem, proto hodnota indentační tvrdosti klesá.



Obrázek 4.5.2 Závislost hodnot indentační tvrdosti na hloubce vtisku dvojice původně identických vzorků H-1 byl proměřen po vysokoteplotní tribologické zkoušce [43].

Závislost indentačního modulu pružnosti na hloubce vtisku je na obrázku 4.5.3. Ukazuje se, že také indentační modul pružnosti mírně poklesl u tepelně namáhaného vzorku H-1. Především je ovlivněna povrchová vrstva do hloubky přibližně 400 nm.



Obrázek 4.5.3. Závislost hodnot indentačního modulu pružnosti na hloubce vtisku dvojice původně identických vzorků H-1 byl proměřen po vysokoteplotní tribologické zkoušce [43].

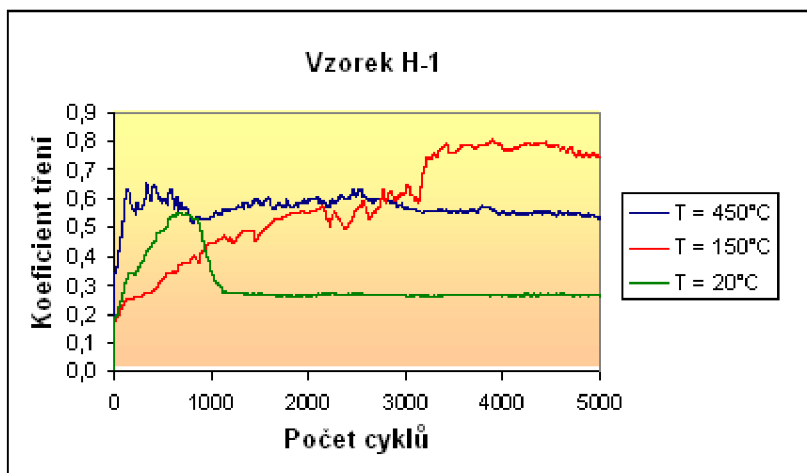
Pokles tvrdosti a pružnosti tenké povrchové vrstvy měl výrazný vliv na tribologické chování při vysokoteplotní zkoušce pin-on-disc. Zkouška byla provedena na Západočeské univerzitě v Plzni na vysokoteplotním tribometru CSEM Instruments, který je na obrázku 4.5.4.



Obrázek 4.5.4. Vysokoteplotní tribometr CSEM Instruments.

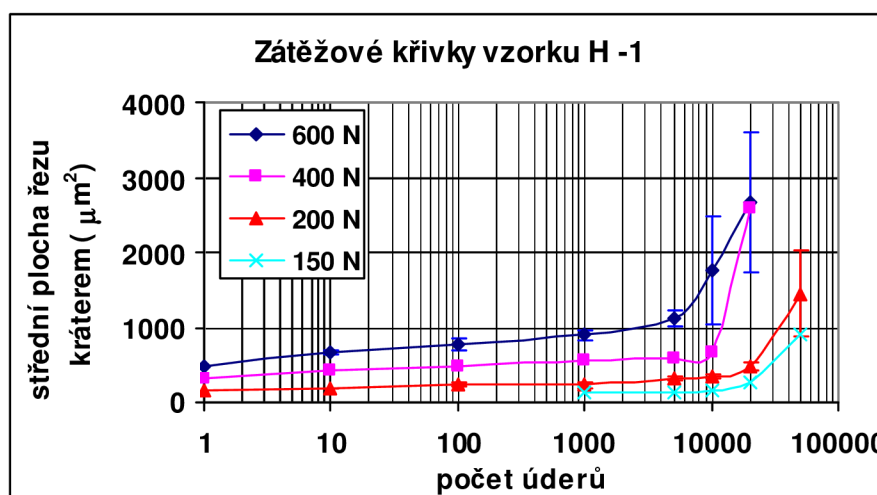
Na vzorku H-1 byla provedena tři tribologická měření za použití korundových kuliček při teplotách 20°C, 150°C a 450°C při zatížení 10N. Ze záznamu

na obrázku 4.5.5. je vidět, že při pokojových teplotách se po 1000 cyklech koeficient tření ustálí na velmi nízké úrovni okolo 0,25. Při zvýšené teplotě 150 °C roste do 3500 cyklů postupně koeficient tření, až na úroveň 0,8. Při teplotě 450 °C se koeficient tření pohyboval kolem hodnoty 0,6. Při obou zvýšených teplotách docházelo k výraznému opotřebení povrchu vzorku.



Obrázek 4.5.5. Záznam průběhu koeficientu tření vzorku H-1 s vrstvou TiCN deponovanou PACVD technologií [43].

Vzorky H-1 a H-2 byly testovány pomocí dynamického testeru tvrdých vrstev s cílem zjištění odolnosti vrstev proti únavě a opotřebení v dynamickém režimu a vliv tepelné zátěže na odolnost vrstev.



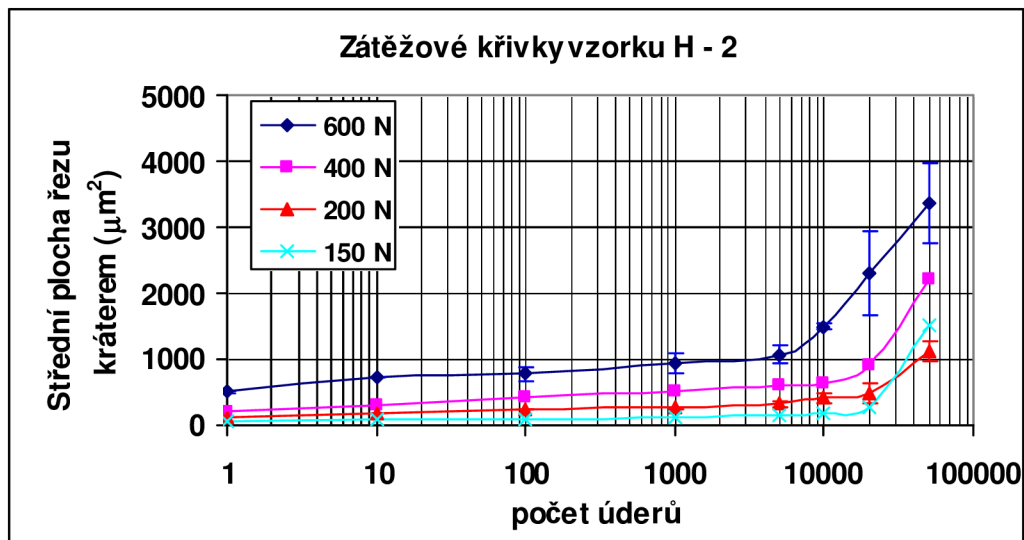
Obrázek 4.5.6. Zátěžové křivky pro síly dopadu 150 N až 600 N, tepelně namáhaného vzorku H-1.

Vzorek H-1 byl testován za teplot nižších než 30°C, ale před tímto testem již prodělal tepelné zatížení 450°C na vysokoteplotním tribometru. Test na dynamickém

testeru byl proveden pro zatížení 150 N, 200 N, 400 N a 600 N. Každý bod zátěžové křivky reprezentuje střední hodnotu z minimálně pěti měření a rozptyl těchto měření je znázorněn chybovou úsečkou.

Jak je vidět na obrázku 4.5.6., rozptyl hodnot pro malé počty úderů je malý a nepřesahuje 10%. Pro vyšší počet úderů, kdy začíná degradace vrstvy a substrátu, se rozptyl hodnot přirozeně zvyšuje. Velmi také záleží na homogenitě vrstvy, protože pokud provádíme test na místě, kde vrstva nebo substrát obsahují defekt z předchozího zpracování, můžeme předpokládat, že defekt bude koncentrovat namáhání a bude zdrojem poruchy. Proto je nutné měření pro jednotlivé počty úderů a jednotlivé zátěže opakovat alespoň pětkrát. Vzhledem k frekvenci úderů nastavené na 8 Hz je test časově náročný, zvláště pak pro vyšší počet úderů.

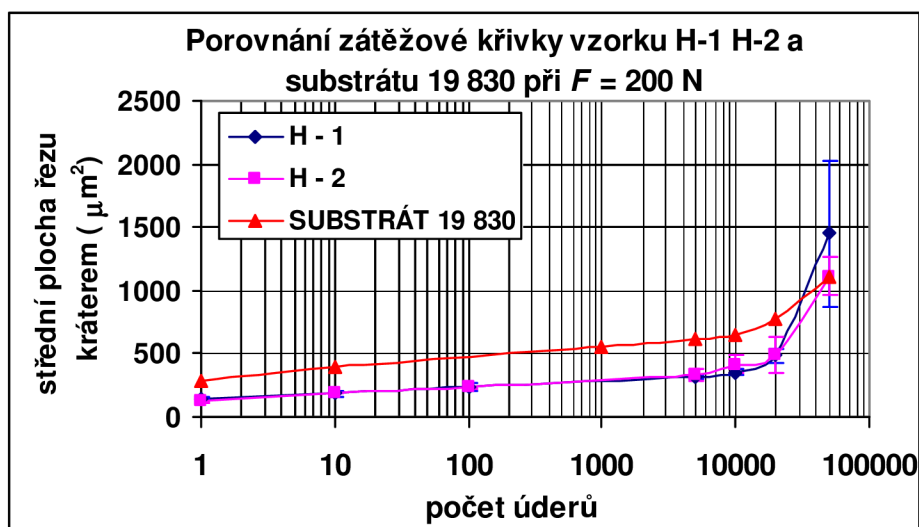
Pro zatížení 600 N docházelo u vzorku H-1 k porušení ochranné TiCN vrstvy od 5000 úderů. Pro nižší zatížení 400 N docházelo k porušování vrstvy až kolem 10000 úderů. Nastavená zátěž úderu odpovídající 200 N způsobila porušení vrstvy až při 20000 úderech. Pro nejnižší zátěž 150 N došlo k odhalení substrátu při 30000 úderech.



Obrázek 4.5.7. Zátěžové křivky změřené při nastavené síle dopadu 150N až 600N na vzorku H-2.

Vzorek H-2 byl podroben zkouškám na dynamickém testeru za stejných podmínek jako u vzorku H-1. Hlavní rozdíl mezi vzorky je ten, že vzorek H-2 nebyl vystaven vysokoteplotní tribologické zkoušce. Výsledné zátěžové křivky jsou na obrázku 4.5.7.

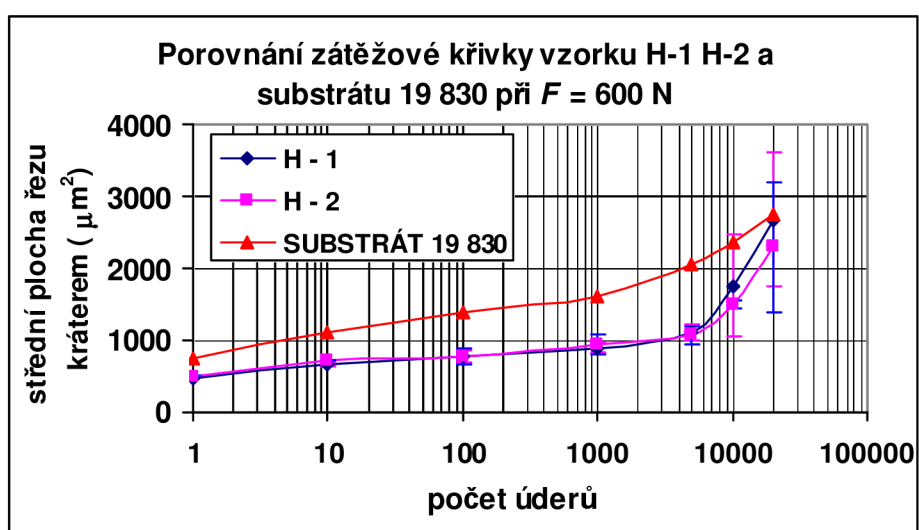
Dále byl dynamickým testerem otestován leštěný substrát z rychlořezné oceli 19 830, aby bylo možné porovnat měření vzorky H - 1 a H - 2 a chování nástroje ze stejného materiálu nechráněného povlakem TiCN.



Obrázek 4.5.8. Zátěžové křivky vzorků H-1, H-2 a substrátu bez vrstvy z rychlořezné oceli 19 830 pro zátěž 200N.

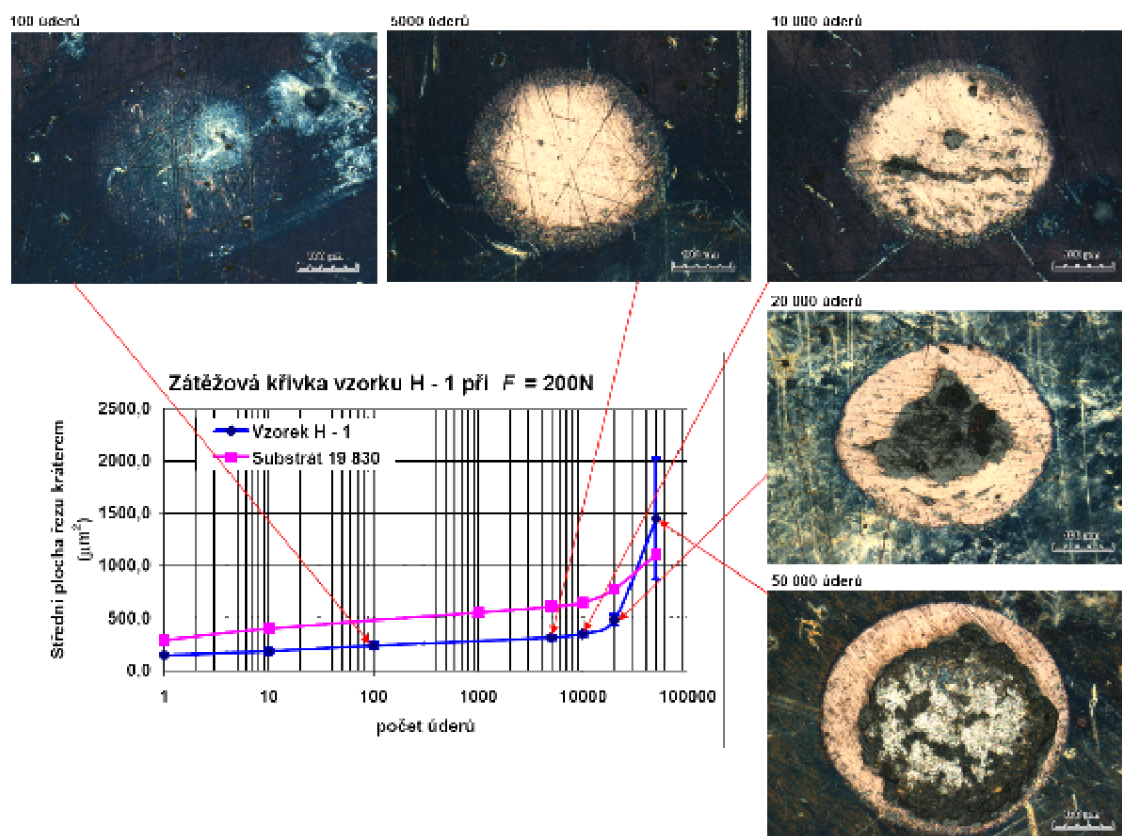
Porovnání zátěžových křivek na obrázku 4.5.8. ukazuje, že nepovlakovaný nástroj by byl při stejném zatížení téměř dvakrát více plasticky deformován než nástroj s testovaným povlakem. Zátěžové křivky také ukazují velmi malý rozdíl mezi tepelně ovlivněným vzorkem H - 1 a vzorkem H - 2.

Do 20000 úderů jsou vzorky prakticky identické. Pro 50000 úderů je u vzorku H - 1 větší plocha řezu kráterem a větší rozptyl hodnot než u vzorku H - 2. Výsledek signalizuje, že odolnost proti dynamickému namáhání vzorku H - 1 bude nižší než u vzorku H - 2, ovšem tento výsledek je zatížen značným rozptylem, jak ukazují chybové úsečky.



Obrázek 4.5.9. Zátěžové křivky vzorků H-1, H-2 a substrátu bez vrstvy z rychlořezné oceli 19 830 pro zátěž 600 N.

Pro větší zátěž 600 N je význam ochranného povlaku také dobře patrný ze zátěžových křivek na obrázku 4.5.9. Sklon zátěžové křivky mezi 10 a 1000 úderů je u nepovlakovaného substrátu mnohem větší než u vzorků H-1 a H-2. Zátěžová křivka substrátu začíná výrazně růst již po 1000 úderech. U obou vzorků s vrstvou TiCN začne zátěžová křivka růst až po 5000 úderech. Z uvedeného vyplývá, že ochranný TiCN povlak chrání nástroj (například razník) několikanásobně déle.



Obrázek 4.5.10. Zátěžová křivka vzorku H-1 a substrátu pro zatížení 200 N.

Na obrázku 4.5.10. je znázorněn postupný vývoj ořevy vrstvy během dynamického testu na tepelně ovlivněném vzorku H-1. Jak bylo zjištěno nanoindentačním měřením, tepelné namáhání teplotou 450°C při tribologické zkoušce mělo za následek snížení tvrdosti a modulu pružnosti povrchové vrstvy asi 200nm silné. Na snímku kráteru po 100 úderech je patrné pouze mírné prohnutí substrátu, nejsou však pozorovatelné výrazné změny na povrchu kráteru. Po 5000 úderech se projevilo zdatelné opotřebování povrchové tepelně ovlivněné vrstvy, ale kráter nejeví známky kohezních prasklin nebo adhezních selhání. Na kráteru vytvořeném 10000 úderů jsou patrné drobné kohezní praskliny na dně kráteru, ale stále to nemá vliv na velikost kráteru. U kráteru vytvořeného 20000 úderů můžeme pozorovat rozsáhlé praskliny ve dně kráteru,

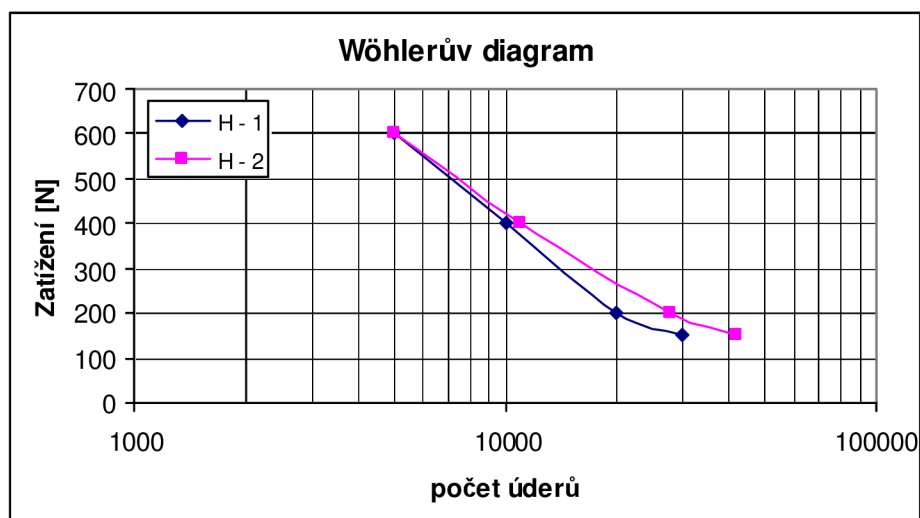
ovšem není zde odhalen substrát. V kráteru vytvořeném 50000 úderů je substrát odkalený a zbytky vrstev na okrajích svědčí o velmi dobré adhezi vrstvy.

Pokud chceme zjistit okamžik, kdy vrstva přestane plnit svou ochranou funkci, můžeme postupovat několika způsoby.

1. Stanovíme hodnotu charakteristického parametru na zátěžové křivce, při jehož překročení budeme považovat vrstvu za zničenou.
2. Můžeme stanovit procento odhalení substrátu například pomocí EDX analýzy mapováním prvkového složení povrchu kráteru. Tento způsob je značně časově náročný.
3. U nevodivých vrstev by se mohlo detekovat jejich porušení měřením kontaktního odporu při dopadu kladívka. Tento způsob by mohl být velmi efektivní a znamenal by zkrácení doby testování. Vyžadoval by ovšem úpravu stávajícího testeru a elektroniky.

Stanovením bodu porušení vrstvy můžeme sestavit jednu ze základních únavových charakteristik, Wöhlerovu křivku. Tato křivka je především známa pro únavu kovů, kdy jsou jednotlivé body křivky výsledkem cyklické únavy a únavového lomu v závislosti na zatížení a počtu cyklů. Tuto závislost můžeme stanovit i pro únavu systému vrstva-substrát. Jednotlivé body reprezentují okamžik, kdy pro dané zatížení přestane vrstva plnit svou ochranou funkci.

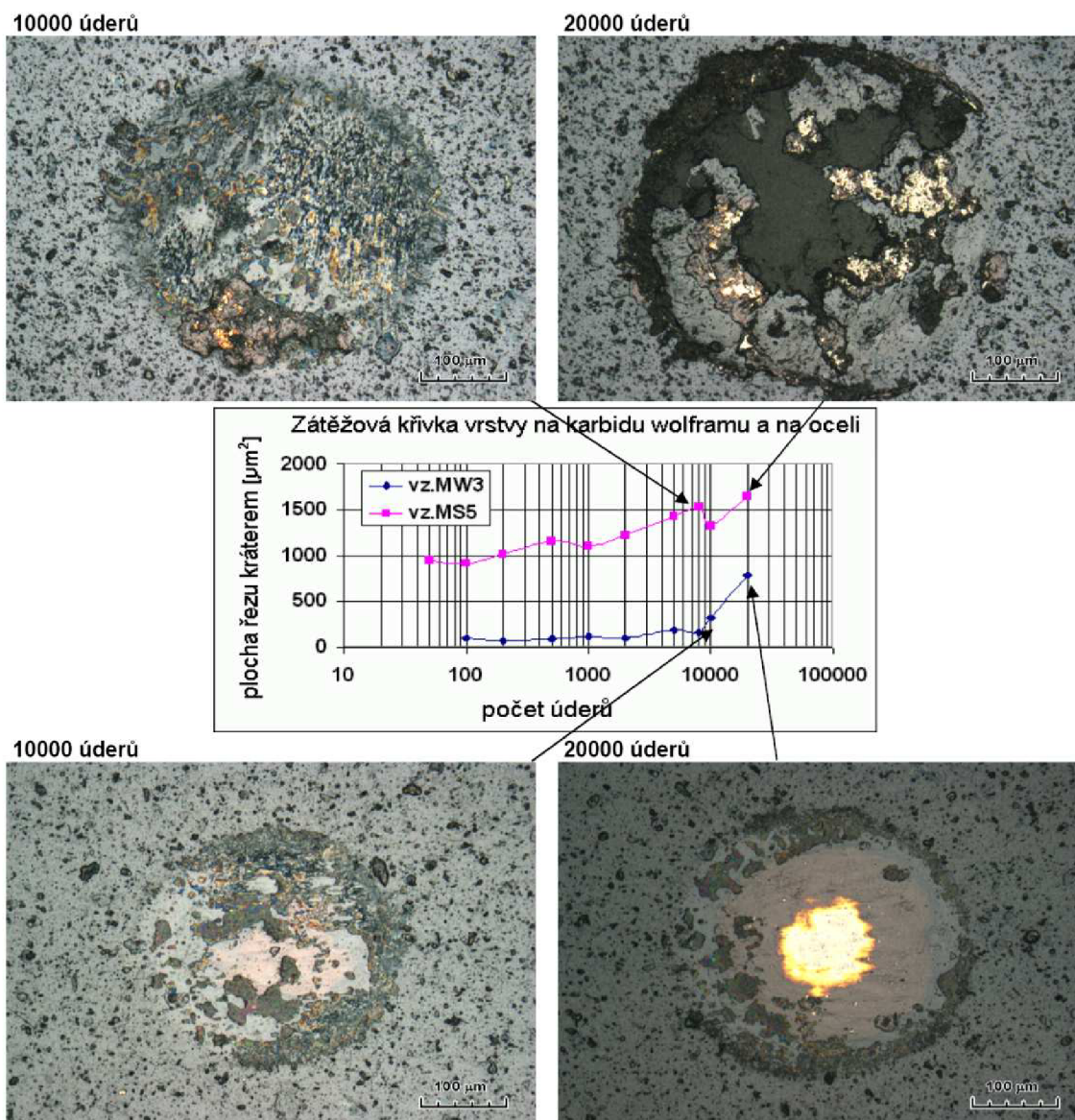
Wöhlerovu křivku se podařilo sestavit ze zátěžovacích charakteristik pro vzorky H-1 a H-2 obrázek 4.5.11. Z této závislosti by bylo možné určit mez únavy. Tedy velikost zatížení, pro které by systém vrstva-substrát odolával neomezenou dobu (10^6 a více úderů). Pro vzorky H-1 a H-2 by se tato mez únavy mohla předpokládat u hranice 100 N. Pro potvrzení tohoto předpokladu by bylo třeba nastavit tester na zátěž 100 N a provést další měření. Vzhledem k frekvenci úderů 8 Hz byla stanovena dostatečná hranice na 10^5 úderů. Kdyby vrstva vydržela 10^5 úderů, potvrdil by se předpoklad, že mez únavy nebyla překročena.



Obrázek 4.5.11. Wöhlerova křivka pro vzorek H-1 a H-2.

Některé povlakované součástky pracují za zvýšené teploty, a proto je potřeba vědět, jak se tato tepelná zátěž projevuje na vlastnostech celého systému. Z tohoto důvodu byl v této kapitole sledován vliv tepelné zátěže na dynamické chování systému vrstva-substrát. Nanoindentační zkoušky tvrdosti ukázaly snížení povrchové tvrdosti a modulu pružnosti u tepelně namáhaného vzorku. Dynamické testy odolnosti potvrdily jisté zhoršení parametrů, ale z výsledků porovnání zátěžových křivek substrátu bez vrstvy a obou vzorků vyplývá, že si tepelně namáhaná TiCN vrstva zachovala většinu své odolnosti proti dynamickému namáhání.

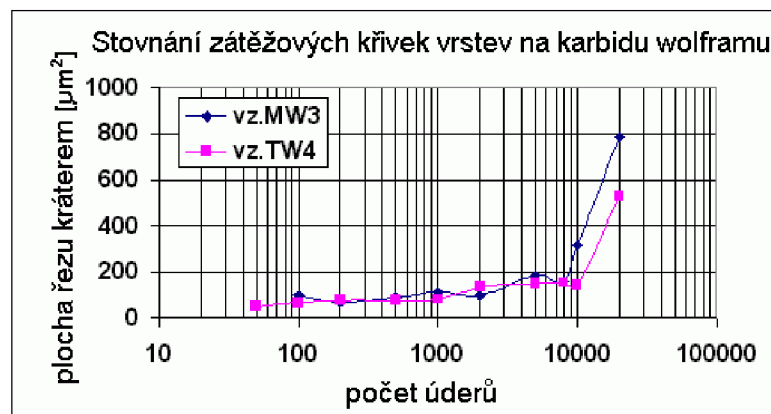
4.5.1 Porovnání vrstev na různých substrátech



Obrázek 4.5.12. Porovnání zátěžové křivky kompozitní vrstvy nanesené na podložku z karbidu wolframu MW3 a na oceli MS5.

Na obrázku 4.3.13. jsou vyneseny zátěžové křivky sestavené z naměřených hodnot plochy řezu kráterem. Byly zde testovány dva vzorky povlakované stejnou kompozitní vrstvou deponovanou na oba vzorky současně. Proto tloušťku vrstvy a její složení můžeme považovat za srovnatelnou pro oba vzorky. Hlavním rozdílem je materiál podložky. Pro vzorek MW3 byla materiálem substrátu destička z karbidu wolframu používaná pro obráběcí nože. Pro vzorek MS5 byl substrát z nástrojové oceli HSS. Z naměřené zátěžové křivky je patrné, že v tomto případě mnohem více záleží na plasticitě materiálu substrátu než na vrstvě samotné. Porovnávání je potom možné pomocí optického nebo elektronového mikroskopu. Zjistíme pak, že kompozitní vrstva v obou případech chrání povrch nástroje přibližně do deseti tisíc úderů a poté začíná

povlak degradovat. V praxi se mnohem častěji porovnávají různé vrstvy na stejných substrátech.



Obrázek 4.5.13. Porovnání zátěžové křivky kompozitní vrstvy MW3 a TiN vrstvy TW3 nanesené na podložku z karbidu wolframu.

Na obrázku 4.3.14. můžeme porovnávat zátěžové křivky vzorků, kde byl materiálem podložky karbid wolframu. U vzorku MW3 se jednalo o kompozitní povlak a u vzorku TW4 byl deponován TiN pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Ze zátěžových křivek lze usoudit, že vzorek TW4 má velice podobnou, jen nepatrně vyšší, dynamickou odolnost proti vzorku MW3.

Klasickým zadáním výrobce povlakovaných součástek je na daný materiál podložky (například určitý typ oceli) navrhnout povlak s co nejvyššími ochrannými vlastnostmi pro daný režim provozu. V této kapitole je řešení tohoto problému uvedeno, i když pouze pro dvě vrstvy. Běžnějším případem je optimalizace systému s celou řadou povlaků.

Někdy poskytuje výrobce možnost výběru materiálu součástky, i když často za cenu výrazného zvýšení nákladů na její výrobu. V této kapitole je uveden příklad takového návrhu pro ocel a karbid wolframu. Tyto testy jsou podstatně časově náročnější z důvodů mnohem vyššího počtu kombinací vrstva-podložka. Přesto často přináší systém s lepšími vlastnostmi ve srovnání s případem, kdy substrát je dán.

5 Závěr

Tato práce se především zbývá mechanickými vlastnostmi tenkých otěru-odolných tvrdých vrstev. Kromě přehledu běžně prováděných testů představuje návrh metodiky testování povlaků dosud průmyslově nevyužívanou metodou dynamického testování a také návrh a realizaci prototypu dynamického testeru pro zkoušky odolnosti tvrdých vrstev namáhaných dynamickou zátěží.

Dále se zbývá preparační technikou pro přípravu tenkých řezů vrstvami. Touto technikou lze připravit vzorky pro studium struktury a materiálového složení pro TEM s SEM mikroskopy. Uvedl jsem do provozu celé zařízení pro iontové ztenčování. Zkonstruoval jsem a nainstaloval spodní osvětlení vzorku a zařízení doplnit o mikroskop. Potom, co jsem zajistil potřebné zázemí laboratoře pro preparaci vzorků a zvládl techniku metalografického leštění, připravil jsem množství výbrusů a řezů, které byly pozorovány v transmisním elektronovém mikroskopu na Elektrotechnickém ústavu Slovenské akademie věd a pro materiálové analýzy na rastrovacím elektronovém mikroskopu v ÚPT. V budoucnu by mělo těchto technik být využito pro studium struktury DLC vrstev pro nové senzory, dále pak pro preparaci tvrdých otěru odolných vrstev a vrstev pro rentgenovou optiku.

Během řešení této práce se zvýšily nároky na funkci dynamického testeru tenkých tvrdých vrstev, proto jsem některé části elektroniky znovu navrhl a zrealizoval. Příčinou těchto zvýšených nároků byla nutnost testovat stále odolnější vrstvy od výrobců povlakovacích zařízení a povlakovacích center. Rozsáhlé změny vedly ke konstrukci nové verze elektroniky. V současné době jsou vyrobeny mnou navržené dva kusy nové verze elektroniky a většina zde uvedených výsledků byla měřena právě na nich.

Byl navržen postup testování povlakovaných částí pomocí dynamického testeru a výběr parametrů měřených ve vytvořeném kráteru. Základním výstupem této metody je zátěžová křivka současně s obrazovou dokumentací kráterů z jednotlivých měřených bodů. Tato obrazová dokumentace je doprovázená analýzou jednotlivých typů poruch uvnitř kráteru. Kombinací vyhodnocení zátěžové křivky a analýzy poruch uvnitř kráterů vzniklých při dynamickém testu otěru tenkých tvrdých vrstev lze získat informace o chování vrstev v dynamickém režimu namáhání a způsobu degradace systému potřebné pro srovnání různých systémů vrstva-substrát a určení jejich odolnosti proti dynamickému namáhání.

Dynamická metoda testování přináší oproti nanoindentačním měřením, měřením adheze, měřením otěru a koeficientu tření zcela nové informace, těmito metodami nezískatelné. Z experimentálních výsledků je vidět, že i vzorky, které vykazují vysokou tvrdost ve srovnání s podložkou, zcela vyhovující přilnavost vrstvy k podložce, malý

otěr a přijatelný koeficient tření se přesto při dynamickém namáhání mohou chovat zcela rozdílně. V kapitole 4.3 je zdokumentována nutnost provádět dynamické zkoušky u těch výrobců strojních součástí, které jsou při svém provozu dynamicky namáhané.

V kapitole 4.4 byly použity navržené diagnostické postupy pro charakterizaci tvrdých otěru-odolných vrstev deponovaných různými technologiemi. Každá depoziční technologie má ze svého fyzikálního principu jisté výhody a nevýhody. Přesto, že zkoušená vrstva TiCN má stejné prvkové složení, její vlastnosti se při dynamickém namáhání výrazně liší, pravděpodobně díky rozdílné struktuře povlaku a rozdílech v pnutí ve vrstvě. Díky otestování samotného substrátu bez vrstvy a jeho porovnání s identickým substrátem, který byl povlakován, bylo možné také určit, které vrstvy ve skutečnosti nástroj chrání, a které zhoršují chování celého systému vrstva-podložka při dynamickém namáhání. Rozdíly v odolnosti vůči dynamické zátěži se ukázaly především pro vyšší síly úderu kladívka. Bez dynamického testování by nebylo rozdílnou funkčností jednotlivých vrstev možné rozlišit jinak, než mnohem dražšími a časově náročnějšími zkouškami přímo na hotových výrobcích.

Některé povlakované součástky pracují za zvýšené teploty, a proto je potřeba vědět jak se tato tepelná zátěž projeví na vlastnostech celého systému. Z tohoto důvodu byl kapitole 4.5 sledován vliv tepelné zátěže na dynamické chování systému vrstva-substrát. Nanoindentační zkoušky tvrdosti ukázaly snížení povrchové tvrdosti a modulu pružnosti u tepelně namáhaného vzorku. Dynamické testy odolnosti potvrdily jisté zhoršení parametrů, ale z výsledků porovnání zátěžových křivek substrátu bez vrstvy a obou vzorků vyplývá, že si tepelně namáhaná TiCN vrstva zachovala většinu své odolnosti proti dynamickému namáhání. Dynamická metoda testování je v kombinaci s nanoindentačním měřením, měřením adheze, měřením otěru a koeficientu tření, popřípadě měření koeficientu tření a otěru za zvýšené teploty, jednodušší a podstatně méně nákladná, při optimalizaci systému vrstva-substrát, než časově náročné zkoušky životnosti na hotových výrobcích.

Práce se zabývá zejména novou metodou testování dynamicky namáhaných povlaků. Přínos uvedené práce spočívá zejména v návrhu a realizaci testeru, který nebyl do nedávné doby komerčně dostupný a byl provozován pouze v několika laboratořích ve světě. V práci byl navržen postup a výběr parametrů testování pomocí dynamického testeru. V neposlední řadě byl vyhodnocen přínos této metody, která zatím není výrobcům standardně používána ani při vyhodnocování vrstev, které jsou provozovány v dynamickém režimu. Dynamické testování bylo aplikováno na vrstvy deponované různými technologiemi, na systémy tepelně namáhané a byla prokázána vhodnost těchto testů pro rozlišení vrstev s různou odolností proti dynamické zátěži, a tudíž i různou životností dynamicky namáhaných finálních komponent.

Jak se v průběhu vývoje a používání testeru ukázalo, bylo by výhodné, kdyby dynamický tester mohl pracovat s vyšší frekvencí úderů. To by umožnilo provést testy s podstatně vyšším počtem úderů. Z tohoto důvodu započaly na našem pracovišti práce na rekonstrukci celého testeru, který by měl uvedené požadavky splňovat.

Seznam citované literatury

- [1] KNOTEK, O., at al.: *A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test*. Surface and Coatings Technology, 54/55, (1992), 102-107
- [2] JANDOŠ F., ŘÍMAN R., GEMPERLE A.: *Využití moderních laboratorních metod v metalografii*. SNTL Praha, 1985.
- [3] OLYMPUS, *Confocal Scanning Laser Microscope LEXT OLS3000/3100*, User's manual, Ver. 5.0, in Japan 2007
- [4] REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy*. Berlin: Springer Verlag, 1998. 527 s. ISBN 3-540-63976-4.
- [5] MIKMEKOVÁ, Š.: *Kvantitativní mapování dopantu v polovodiči pomocí kontrastu injektovaného náboje v rastrovacím mikroskopu s velmi pomalými elektrony*. Diplomová práce: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Brno, 2009. 49 s.
- [6] KARLÍK, M., *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*, Čs.čas.fyz. 55, 2005, 457-464.
- [7] REK, A.: *Elektronová rastrovací mikroskopie a možnosti jejího použití v kriminalistických expertizách*. Vojenský technický ústav ochrany Brno 2004.
- [8] ČSN EN ISO 14577-1 *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 1: Zkušební metoda*.
- [9] SOSNOVÁ, M., HÁJEK, J., KŘÍŽ, A.: *Adhezivně kohezivní charakteristiky tenkých vrstev určených pro nástroje na obrábění plastů*. Vrstvy a povlaky 2006 - zborník přednášek. Rožnov pod Radhoštěm: Liss a.s, 2006., ISBN 80-969310-2-4.
- [10] HOLMERC, K., MATTHEWS, A.: *Coatings tribology - properties, techniques and applications in surface engineering*, Amsterdam, Elsevier, 1998.
- [11] BUMBÁLEK, B.: *Drsnost povrchu* 1. vydání, SNTL, Praha 1989
- [12] DOLEŽAL P.,: *Instrumentální analytické metody*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/im/index.htm>
- [13] GENCOA,,: *Sputtering on CD*, [CD-ROM] version 5, Liverpool, 2003
- [14] Atem, *Západočeská univerzita v Plzni*, http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [15] KLESNIL, M., LUKÁŠ, P.: *Únava kovových materiálů při mechanickém namáhání*, Academia, Praha, 1975
- [16] BANTLE R., MATTHEWS A.: *Investigation into the impact wear behaviour of ceramic coatings*, Surface and Coatings Technology 74-75, (1995), 857-868.
- [17] RAMSEY, P., M., CHANDLER, H., W., PAGE, T., F.,: *Modeling the contact response of coated systems*, Surface and Coatings Technology, 49(1991)504-509
- [18] Shum, P., W., Zhou Z., F., Li, K., Y., Chan, C., Y.: *Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films deposited on implanted steel substrates*. Thin Solid Films 458, (2004), 203-211

- [19] Musil, J., Kunc, F., Zeman, H., Poláková, H.: Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 154, (2002), 304–313
- [20] Bouzakis, K., D., Siganos, A., Leyendecker, T., Erkens, G.: Thin hard coatings fracture propagation during the impact test. *Thin Solid Films* 460, (2004), 181–189
- [21] Soon Young Yoon, Seog-Young Yoon, Won-Sub Chung, Kwang Ho Kim.: Impact-wear behaviors of TiN and Ti-Al-N coatings on AISI D2 steel and WC-Co substrates. *Surface and Coatings Technology* 177–178, (2004), 645–650
- [22] Batista, J., C., A., Godoy, C., Matthews, A.: Impact testing of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and Cr-N PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*, 163–164, (2003), 353–361
- [23] Tang, K., C., Arnell, R., D.: Determination of coating mechanical properties using spherical indenters. *Thin Solid Films*, 355-356, (1999), 263-269
- [24] Boušek, J., a kol.: Dynamický měřič otěru, *Vrstvy a povlaky 2004*, Rožnov p/R, říjen 2004
- [25] Engel, P., A., at al.: Impact wear of multilayered electrical contacts, *Wear*, 181-183, (1995), 730-742
- [26] Bouzakis, K., D., at al.: Determination of the fatigue behaviour of thin hard coatings using the impact test and a FEM simulation, *Surface and Coatings Technology* 86-87, (1996), 549-556
- [27] Djabella, H., Arnell, R., D.: Finite element analysis of the contact stresses in an elastic coating on an elastic substrate. *Thin Solid Films*, 213, (1991), 205-219
- [28] BLÁHOVÁ, O. - PRUŠÁKOVÁ, L. - SÁVKOVÁ, J. - FAJKUS, M. - HOŘEJŠ, S.: *Mechanické vlastnosti tenkých vrstev TiCN*. In: *Vrstvy a povlaky 06*, Rožnov pod Radhoštěm 2006, p. 102,
- [29] Buršíková, V.: Nепublikované výsledky indentačních testů, Přírodovědecká fakulta Masarykovy university v Brně 2007
- [30] Buršíková, V.: *I. Creep Behaviour of Alloy CuZnPb. II. Characterization of Thin Films by Indentation Techniques*, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita 2002
- [31] Fibich, M.: *Dynamický měřič otěru – konstrukční část*. Diplomová práce, Ústav mikroelektroniky, VUT Brno, 2004.

Seznam vlastních zdrojů

- [32] Buršíková, V., Sobota, J., Fořt, T., Grossman, J., Stoica, A., Buršík, J., Klapetek, P., Peřina, V.,: Optimisation of mechanical properties of plasma deposited graded multilayer diamond-like carbon coatings.: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Roč. 10, č. 12 (2008), s. 3229-3232. ISSN 1454-4164
- [33] Grossman, J., Vyskočil, J., Novák, R., Fořt, T., Vitu, T., Dupák, L., Sobota, J.,: *Influence of humidity on the impact resistance and tribological behaviour of carbon-based composite coatings prepared by a combined PVD/PACVD process*, 29th International Conference on Phenomena in Ionized Gases ICPIG 2009, Cancún México
- [34] Fořt, T., Jandová, K., Vaněk, J., Boušek, J.,: Charakterizace solárních multikrystalických článků metodou LBIC s různými vlnovými délkami.: *Sborník příspěvků ze 3. České fotovoltaické konference*. Rožnov pod Radhoštěm : Czech RE Agency, 2008. S. 119-121. ISBN 978-80-254-3528-1
- [35] Hégr, O., Boušek, J., Fořt, T., Sobota, J., Vavrušková, V., Bařinka, R., Poruba, A.,: *Naprašované vrstvy SiNx:H s leptáním mono-Si povrchu v plazmatickém H₂*.: *Sborník příspěvků ze 3. České fotovoltaické konference*. Rožnov pod Radhoštěm : Czech RE Agency, 2008. S. 172-177. ISBN 978-80-254-3528-1.
- [36] Buršíková, V., Stoica, A., Sobota, J., Grossman, J., Fořt, T., Klapetek, P., Buršík, J., Bláhová, O.,: *Study of the Mechanical Properties of Diamond-like Carbon Thin Films Deposited in Single and Dual Frequency Capacitive Discharges*.: 2nd Central European Symposium on Plasma Chemistry, Book of Extended Abstracts. Brno : Masaryk University, 2008. S. 108-109. ISBN N.
- [37] Buršíková, V., Stoica, A., Sobota, J., Grossman, J., Fořt, T., Klapetek, P., Buršík, J., Peřina, V., Bláhová, O.,: *Study of Mechanical Properties of Graded Amorphous Carbon Coatings Prepared Using PECVD*.: 2nd Central European Symposium on Plasma Chemistry, Book of Extended Abstracts. Brno : Masaryk University, 2008. S. 112-113.
- [38] Sobota, J., Buršíková, V., Grossman, J., Fořt, T., Klapetek, P., Buršík, J., Franta, D., Peřina, V.,: *Optimisation of the performance of graded amorphous carbon coatings to steel substrates using PECVD*.: 2nd Conference on New Diamond and Nano Carbons - NDNC 2008. Taipei : IAMS Academia Sinica, 2008. S. 313. ISBN N.
- [39] Buršíková, V., Sřahel, P., Sobota, J., Grossman, J., Fořt, T., Bochníček, Z., Klapetek, P., Buršík, J., Peřina, V.,: *Study of Thermal Stability of Silicon, Oxygen and/or Nitrogen Containing Diamond-like Carbon Coatings*.: 2nd Conference on New Diamond and Nano Carbons - NDNC 2008. Taipei: IAMS Academia Sinica, 2008. S. 321. ISBN N.
- [40] Fořt, T., Vítů, T., Novák, R., Grossman, J., Sobota, J.,: *Testing of the Impact Load and Tribological Behaviour of W-C:H Hard Composite Coatings*.: 2nd Conference on New Diamond and Nano Carbons - NDNC 2008. Taipei : IAMS Academia Sinica, 2008. S. 293. ISBN N.
- [41] Fořt, T., Grossman, J., Sobota, J., Vítů, T., Novák, R.,: *Tribological Behaviour of Carbon Hard Composite Coatings*.: *Vrstvy a povlaky 2008*. Rožnov pod Radhoštěm : LISS, a.s., 2008. S. 36-39. ISBN 978-80-969310-7-1.
- [42] Sobota, J., Buršíková, V., Fořt, T., Grossman, J., Klapetek, P., Buršík, J., Franta, D., Peřina, V.,: *The Performance of Amorphous Carbon Films with Silicon Content Deposited Using Low*

- Pressure PECVD. Vrstvy a povlaky 2008. Rožnov pod Radhoštěm : LISS, a.s., 2008. S. 133-136. ISBN 978-80-969310-7-1.
- [43] Bláhová, O., Prušáková, L., Sobota, J., Fořt, T., Grossman, J., - Fajkus, M.: Mechanical Properties of TiCN Layers.: 6th Conference on Coatings and Layers 2007. Rožnov pod Radhoštěm: LISS a.s, 2007. S. 19-24. ISBN 978-80-969310-4-0.
- [44] Fořt, T., Grossman, J., Sobota, J.: Testing and modelling of stress fields in thin hard nanocomposite, multilayer and monolayer coatings.:Nano'07 - 6th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies in the Czech Republic. Brno : CSNMT, 2007. S. 26. ISBN 978-80-214-3460-8.
- [45] Sobota, J., Fořt, T., Grossman, J.: Charakterizace tvrdých otěruvzdorných povlaků impaktním testerem.: Sborník přednášek - Lokální mechanické vlastnosti/Možnosti aplikace výsledků měření. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2006. S. 147-150. ISBN 80-7043-512-7.
- [46] Fajkus, M., Fořt, T., Grossman, J., Hořejš, S. - Sobota, J.: Testování systému povlak-substrát, deponovaných CVD a PA CVD metodami, impaktním testerem.: Vrstvy a povlaky 2006 - zborník přednášek. Rožnov pod Radhoštěm : Liss a.s, 2006. S. 108-113. ISBN 80-969310-2-4.
- [47] Fořt, T.: Testování únavových vlastností tenkých vrstev dynamickým testerem.: PDS 2006 - Sborník prací doktorandů oboru Elektronová optika. Brno : ÚPT AV ČR, 2006. S. 11-14. ISBN 80-239-7957-4.
- [48] Sobota, J., Grossman, J., Fořt, T.: Fatigue performance of nanostructured hard coatings. In Zborník přednášek - Vrstvy a povlaky 2005: Digital graphic, Trenčín, 2005. s. 174-178. ISBN 80-969310-1-6.
- [49] Fořt, T., Grossman, J., Sobota, J.; Testing of the impact load of thin hard nanocomposite, multilayer and monolayer coatings. In Zborník přednášek - Vrstvy a povlaky 2005. Vrstvy a povlaky 2005. Trenčín: Digital graphic, Trenčín, 2005, s. 46 - 47, ISBN 80-969310-1-6.
- [50] Fořt, T., Grossman, J., Sobota, J.; Testing of the impact resistance of hard nanocomposite coatings., In NENAMAT International Conference Proceedings volume NANO '05. Nanovědy, nanotechnologie a nanomateriály - Nano05. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005, s. 174 - 179, ISBN 80-214-3085-0.
- [51] Fořt, T. Study of mechanical properties of nanocomposite multilayer coatings under dynamical load. In STUDENT EEICT 2005. STUDENT EEICT 2005. Brno: Ing. Zdeněk Novotný CSc., Ondráčkova 105, Brno, 2005, s. 227 - 231, ISBN 80-214-2889-9.
- [52] Fořt, T.: Charakterizace nanostruktur deponovaných vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním.: PDS 2004 - Sborník prací doktorandů oboru Elektronové optiky. Brno : ÚPT AV ČR, 2005. s. 13-14. ISBN 80-239-4561-0.
- [53] Fořt, T., Fibich, M.: The Impact Tester for Thin Hard Coatings In KONFERENCIA EEICT 2004 FEI STU Bratislava. STUDENT EEICT 2004. FEI STU Bratislava: FEI STU Bratislava, 2004, s. 15 - 17, ISBN 80-227-2057-7.
- [54] Boušek, J., Fibich, M., Fořt, T., Grossman, J., Sobota, J.: Dynamic impact wear tester. In Nano 04 Nenamat mobilization workshop. Nanovědy, nanotechnologie a nanomateriály - Nano04. Brno: Auda, Bezručova 17a, Brno University of technology, 2004, s. 56 - 56, ISBN 80-214-2672-1.
- [55] Fořt, T.: Dynamický měřič otěru – programové vybavení. Diplomová práce, Ústav mikroelektroniky, VUT Brno, 2004.

Seznam použitých zkratk a symbolů

CVD	chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
DIWT	dynamická rázová zkouška otěru (Dynamic Impact Wear Test)
F	síla [N]
FE-SEM	rastrovací elektronový mikroskop s autoemisní katodou. (Field Emission Scanning Electron Microscope)
H	tvrdost [Pa]
PVD	fyzikální vakuová depozice (Physical Vapor Deposition)
PACVD	chemická depozice z plynné fáze s asistencí plazmy (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition)
Ra	průměrná aritmetická úchylka profilu drsnosti [μm]
Rt	celková výška profilu drsnosti [μm]
Rz	největší výška profilu drsnosti [μm]
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
TEM	transmisní elektronový mikroskop (Transmission Electron Microscope)

Curriculum Vitae

Jméno: Tomáš Fořt
Narozen: 15.6.1978 v Příbrami
Kontakt: fort@isibrno.cz

Vzdělání

2001-2004 Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně
Magisterské studium
obor: Elektrotechnická výroba management
Státní závěrečná zkouška 22.6.2004
Diplomová práce na téma: Dynamický měřič otěru tenkých tvrdých vrstev

1998-2001 Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně
Bakalářské studium
obor: Součástky a systémy
Bakalářská práce na téma: Návrh desky plošných spojů s ohledem na elektromagnetickou kompatibilitu

1991-1996 Sřtení integrovaná škola Purkyňova 97 Brno
obor: Provozní elektrotechnika

Pracovní zkušenosti

2004-2009 Ústav přístrojové techniky AV ČR v.v.i. Brno
Pozice Vědecký pracovník, postgraduální student
Činnost Depozice a charakterizace tenkých vrstev

2002-2004 Ústav přístrojové techniky AV ČR v.v.i. Brno
Pozice Studentská vědecká síla
Činnost Vývoj dynamického měřiče otěru tenkých tvrdých vrstev

1997 duben-červenec CEA s.r.o. Boskovice
Pozice Odborný pracovník
Činnost Technická příprava výroby
Obor činnosti Výroba plošných spojů
Odvětví Elektrotechnický průmysl

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 3.1.1. Optické uspořádání mikroskopu LEXT OLS3100	15
Obrázek 3.1.2. Zařízení pro vychylování laserového svazku ve dvou osách.....	15
Obrázek 3.2.1. Druhy signálu vyvolané dopadem primárních elektronů [4].	16
Obrázek 3.2.2. Transmisní elektronový mikroskop (a) zařízení, (b) schéma TEM [6].	17
Obrázek 3.2.3. Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [4].	18
Obrázek 3.2.4. Blokové schéma ED analyzátoru [7].	19
Obrázek 3.2.5. Ukázka spektra z ED analyzátoru [7].	20
Obrázek 3.3.1. Indentační křivka	22
Obrázek 3.3.2. Graf popisující průběh vtiskového testu [8].....	24
Obrázek 3.3.3. Ukázka povrchu vrstvy po nanoindentaci Vickersovým hrotem [38]	25
Obrázek 3.3.4. Zařízení NanoIndenter XP	25
Obrázek 3.3.5. Grafy měření NanoIndentorem XP.....	26
Obrázek 3.4.1. Metody zkoušek adheze vrstvy k podložce	26
Obrázek 3.4.2. Kvalitativní popis stupňů zatížení materiálu [9]	27
Obrázek 3.4.3. Ukázka v zorku po vrypové zkoušce [9]	27
Obrázek 3.4.4. Zařízení na provádění vrypové zkoušky [14]	28
Obrázek 3.4.5. Rozdělení do adhezních tříd pro hodnocení vrstev Mercedes testem.....	28
Obrázek 3.5.1. Test PIN on DISC.....	29
Obrázek 3.5.2. Vzorek po testu PIN on DISC [43].....	30
Obrázek 3.6.1. Příklad měření tloušťky vrstvy profilmetrem Talystep.....	31
Obrázek 3.6.2. Průměrná aritmetická úchylka profilu drsnosti [11]	32
Obrázek 3.6.3. Celková výška profilu drsnosti [11]	32
Obrázek 3.6.4. Největší výška profilu drsnosti [11]	32
Obrázek 3.6.5. Příklad měření drsnosti na profilmetru Talystep.	33
Obrázek 3.6.6. Ilustrace kalotestu a následného výbrusu kaloty	33
Obrázek 3.6.7. Ilustrace k výpočtu tloušťky vrstvy metodou kalotest	34
Obrázek 3.7.1. Schematické znázornění napařovací aparatury	36
Obrázek 3.7.2. Příklad modelu magnetického pole magnetronu [13].	38
Obrázek 3.7.3. Ukázka CVD aparatury [14].....	39
Obrázek 3.8.1. Model bodového zatížení vrstvy a rekce substrátu, membránový efekt [17].....	41
Obrázek 3.8.2. Wöhlerova křivka (schematicky). σ_h – horní napětí, σ_a – amplituda napětí, σ_d – dolní napětí, σ_m – střední napětí.	44
Obrázek 4.1.1. Postupné sestavení vzorku pro řez tenkými vrstvami	45
Obrázek 4.1.2. Přípravek pro precizní broušení vzorků	46
Obrázek 4.1.3. Výbrus křemíkového vzorku provedený na našem pracovišti před dalším ztenčováním iontovým svazkem.....	47
Obrázek 4.1.4. Vnitřní uspořádání komory s dvojicí iontových děl a otočným držákem v zorku.	47
Obrázek 4.1.5. Aparatura pro iontové ztenčování v Ústavu přístrojové techniky AV ČR v Brně	48
Obrázek 4.1.6. Výbrus křemíkového vzorku s multivrstvou po ztenčováním iontovým svazkem realizovaný na ÚPT AV ČR.	49
Obrázek 4.1.7. Multivrstva Si-C na křemíku deponovaného v ÚPT - světlé pole.	49
Obrázek 4.1.8. Multivrstva Si-C na křemíku deponovaného v ÚPT. Mikroskop FE-SEM JSM 6700F.....	50
Obrázek 4.2.1. Schematické uspořádání dynamické rázové zkoušky.....	51
Obrázek 4.2.2. Mechanická část dynamického testeru otěru tenkých tvrdých vrstev	52
Obrázek 4.2.3. Blokové schéma zapojení obvodů dynamického testeru tenkých tvrdých vrstev	52
Obrázek 4.2.4. Dynamický tester v komoře pro řízení atmosféry	53
Obrázek 4.2.5. Postup při testování vzorku	54
Obrázek 4.2.6. Obecný průběh zátěžové křivky s charakteristickými oblastmi (I-III).....	55
Obrázek 4.2.7. Příklad měření průměru kráteru na profilmetru Talystep.....	55
Obrázek 4.2.8. Příklad měření hloubky kráteru na profilmetru Talystep.....	56
Obrázek 4.2.9. Příklad měření plochy řezu kráterem na profilmetru Talystep.....	56
Obrázek 4.2.10. Model rozmístění poruch uvnitř a vně kráteru [16].....	57

Obrázek 4.3.1. Nanoindentační zátěžové a odlehčovací křivky při maximální zátěži 50mN na vzorku Cr - C:H [29].	58
Obrázek 4.3.2. Nanoindentační zátěžové a odlehčovací křivky při maximální zátěži 500mN na vzorku Cr-C:H [29].	59
Obrázek 4.3.3. Kalotest vzorku W-C:H ve kterém byl dále měřen nanoindentorem průběh tvrdosti a elastického modulu [29].	60
Obrázek 4.3.4. Průběh tvrdosti od okraje kalotestu přes střed k dalšímu okraji [29].	60
Obrázek 4.3.5. Průběh elastického modulu měřeného postupně napříč kalotou. Měření bylo provedeno pro maximální zatěžovací síly 10 mN, 20 mN a 50 mN [29].	61
Obrázek 4.3.6. Příklad testu adheze použitím Rockwellova indentoru.	61
Obrázek 4.3.7. Lineární vratný tribometr (vyvinutý v HVM plasma s.r.o.) [33].	62
Obrázek 4.3.8. Záznam měření koeficientu tření a otěru z vratného lineárního tribometru. Normálové ztížení vzorku bylo nastaveno na 20N. Délka dráhy pin tělíska na vzorku byla 3,3 mm [33].	62
Obrázek 4.3.9. Průběh koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů při teplotě 20°C 100°C a 200°C na vzorku W-C:H [40].	63
Obrázek 4.3.10. Výsledek z vysokoteplotního pin-on-disc testu na vzorku W-C:H. Velikost otěru v závislosti na materiálu pin tělíska a teplotě [40].	64
Obrázek 4.3.11. Porovnání zátěžových křivek v zorku W-C:H a Cr-C:H.	65
Obrázek 4.4.1. Morfolgie povrchu TiCN vrstvy CVD (vlevo) a PACVD(vpravo) [28].	67
Obrázek 4.4.2. Hloubkové složení v hmotnostních procentech vzorku S02 vytvořeného PVD technologií [28].	68
Obrázek 4.4.3. Hloubkové složení v hmotnostních procentech vzorku S04 vytvořeného PACVD technologií [28].	68
Obrázek 4.4.4. Porovnání zátěžových křivek vzorků s TiCN povlaky deponovanými různými technologiemi.	69
Obrázek 4.4.5. Porovnání různých technologií použitých k nanosení ochranného povlaku. Zátěžové křivky pro sílu úderu 200 N 400 N a 600 N [46].	71
Obrázek 4.4.6. Zátěžové křivky při nastavené síle úderu 200 N 400 N a 600 N. Vrstva W-C:H na oceli [40].	72
Obrázek 4.5.1. Dvojice původně identických vzorků, Vzorek H-1 byl pro měření po vysokoteplotní tribologické zkoušce.	74
Obrázek 4.5.2 Závislost hodnot indentační tvrdosti na hloubce vtisku dvojice původně identických vzorků H - 1 byl proměřen po vysokoteplotní tribologické zkoušce [43].	75
Obrázek 4.5.3. Závislost hodnot indentačního modulu pružnosti na hloubce vtisku dvojice původně identických vzorků H-1 byl proměřen po vysokoteplotní tribologické zkoušce [43].	76
Obrázek 4.5.4. Vysokoteplotní tribometr CSEM Instruments.	76
Obrázek 4.5.5. Záznam průběhu koeficientu tření v zorku H-1 s vrstvou TiCN deponovanou PACVD technologií [43].	77
Obrázek 4.5.6. Zátěžové křivky pro síly dopadu 150 N až 600 N, tepelně namáhaného vzorku H-1.	77
Obrázek 4.5.7. Zátěžové křivky změřené při nastavené síle dopadu 150N až 600N na vzorku H-2.	78
Obrázek 4.5.8. Zátěžové křivky vzorků H-1, H-2 a substrátu bez vrstvy z rychlořezné oceli 19 830 pro zátěž 200N.	79
Obrázek 4.5.9. Zátěžové křivky vzorků H-1, H-2 a substrátu bez vrstvy z rychlořezné oceli 19 830 pro zátěž 600 N.	79
Obrázek 4.5.10. Zátěžová křivka v zorku H-1 a substrátu pro zatížení 200 N.	80
Obrázek 4.5.11. Wöhlerova křivka pro vzorek H-1 a H-2.	82
Obrázek 4.5.12. Porovnání zátěžové křivky kompozitní vrstvy nanesené na podložku z karbidu wolframu MW3 a na oceli MS5.	83
Obrázek 4.5.13. Porovnání zátěžové křivky kompozitní vrstvy MW3 a TiN vrstvy TW3 nanesené na podložku z karbidu wolframu.	84