

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta strojní

Ústav fyziky



Disertační práce

***Studium variant metody IBAD pro modifikaci povrchových
vlastností titanové slitiny***

Autor:

Ing. Petr Vlčák

Školitel:

prof. Ing. František Černý, DrSc.

Studijní obor:

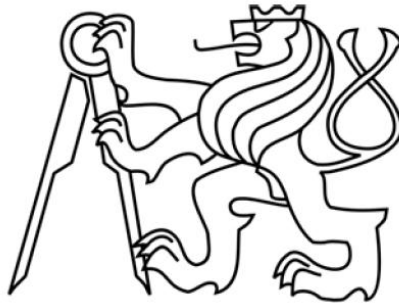
Matematické a fyzikální inženýrství

Praha, 2012

Czech Technical University in Prague

Faculty of Mechanical Engineering

Department of Physics



Ph.D. Thesis

Study of IBAD method variants for modification of surface properties of titanium alloy

Author of Ph.D. thesis:

Ing. Petr Vlčák

Supervisor:

prof. Ing. František Černý, DrSc.

Field of study:

Mathematical and physical engineering

Prague, 2012

Anotace

Jméno autora:	Ing. Petr Vlčák
Název disertační práce:	Studium variant metody IBAD pro modifikaci povrchových vlastností titanové slitiny
Rozsah:	117 stran, 56 obrázků, 10 tabulek, 7 příloh
Škola, Ústav:	České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav fyziky
Školitel:	prof. Ing. František Černý, DrSc.
Klíčová slova:	iontová implantace, IBAD, vrstvy na bázi uhlíku

Předkládaná disertační práce je zaměřena na moderní metody modifikace vlastností pevných látek využívající iontové a elektronové svazky. Pro modifikaci povrchových vlastností byla použita metoda IBAD. Na vzorcích ze slitiny Ti6Al4V byly vytvořeny tři typy povlaků na bázi uhlíku. První typ byl vytvořen napařením uhlíkové vrstvy a následnou implantací ionty dusíku o energii 90 keV a fluenci $(1 \text{ a } 6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při zvýšené teplotě 500 °C. Ve druhém případě byl uhlíkový povlak vytvořen na wolframové přechodové podvrstvě. Depozice probíhala při současném bombardování argonovými nebo dusíkovými ionty s energií 700 eV. Ve třetím případě byl vytvořen vícekomponentní multivrstvý povlak skládající se z padesáti periodicky se střídajících nanovrstev uhlíku, wolframu a bóru. Multivrstva byla následně ozařována ionty dusíku o energii 90 keV a fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při nízké anebo při zvýšené teplotě 490 °C. Vzorky byly podrobeny analýzám zejména s cílem experimentálně stanovit koncentrační profily a fázové složení, které mají vazbu na mechanické a tribologické charakteristiky. Elementární chemické složení bylo vyšetřováno metodami RBS a GDOS, fázové složení metodou XRD, charakter vazeb Ramanovou spektroskopií, mechanické vlastnosti nanoindentací a tribologické vlastnosti na tribometru pin-on-disc. V diskusi jsou porovnány vlastnosti modifikovaných povrchů v jednotlivých skupinách vzorků i mezi skupinami navzájem a je pojednáno o mechanismech způsobujících odchylky experimentálních koncentračních profilů od teoretických. Byl demostrován vliv dynamické změny chemického složení substrátu, který je při vysokých fluencích a dlouhých dobách expozice za zvýšené teploty podstatně ovlivněn difuzními procesy. Bylo prokázáno, že argonový bombard zvyšuje oproti dusíkovému bombardu indentační tvrdost a snižuje koeficient tření. Iontový bombard vyvolává u multivrstvého povlaku v rámci doletu iontů mísení nanovrstev. Bylo prokázáno, že iontové ozáření způsobilo u multivrstvého povlaku vznik nových fází, které vedly ke zvýšení koeficientu tření.

Annotation

Name of author:	Ing. Petr Vlčák
Title of Ph.D. thesis:	Study of IBAD method variants for modification of surface properties of titanium alloy
Range:	117 pages, 56 figures, 10 tables, 7 annexes
University, department:	Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Physics
Supervisor:	prof. Ing. František Černý, DrSc.
Key words:	ion implantation, IBAD, carbon-based layers

This Ph.D. thesis is focused on modern methods of modifying the properties of solids using ion and electron beams. IBAD method was used to modify the surface properties. The three types of carbon-based coatings were created on the Ti6Al4V alloy samples. The first type was made by evaporating a carbon layer, followed by implantation of nitrogen ions of energy 90 keV and fluence (1 and 6)·10¹⁷ cm⁻² at elevated temperature of 500 °C. In the second case, the tungsten transition sublayer was created under the carbon coating. The bombardment by argon or nitrogen ions with energy 700 eV took place during deposition. In the third case, multi-component multilayer coating was created. This multilayer coating consists of fifty periodically alternating nanolayers of carbon, tungsten and boron. Multilayer was subsequently irradiated with nitrogen ions of energy 90 keV and fluence 1·10¹⁷ cm⁻² at low or elevated temperature 490 °C. Samples were analyzed in particular with a view to experimentally determine the concentration profiles and phase composition, which are linked to the mechanical and tribological characteristics. Elemental chemical composition was investigated by RBS and GDOS methods, phase composition by XRD, bonding character by Raman spectroscopy, mechanical properties by nanoindentation and tribological properties using the tribometer pin-on-disc. The discussion compares the properties of modified surfaces of samples in each group and among the groups themselves and discussed the mechanisms causing deviations of experimental concentration profiles from the theoretical ones. There was demonstrated the effect of dynamic change of the chemical composition of the substrate, which is significantly influenced by diffusion processes at high fluences and long exposure times at elevated temperatures. It has been demonstrated that argon bombardment increases indentation hardness and reduces the coefficient of friction compared with nitrogen bombardment. Ion bombardment induces mixing of nanolayers of multilayer coating in the range of ions. It has been demonstrated that ion bombardment caused formation of new phases, which led to increase in coefficient of friction.

Poděkování

Rád bych poděkoval svým kolegům a všem ostatním, se kterými jsem spolupracoval při řešení otázek disertační práce.

Chci poděkovat prof. Ing. Františku Černému, DrSc. za cenné rady a vedení jak v průběhu mého doktorského studia, tak i při zpracování této práce. Vážím si vstřícnosti, podpory a také možností podílet se na výzkumných projektech.

Děkuji Ing. Richardu Valentovi, CSc. za poskytnuté podklady, teoretické rady a připomínky při sestrování teoretických koncentračních profilů.

Můj dík patří také Ing. Tomáši Horažďovskému za četné metodické rady, připomínky, podporu a motivaci jak při experimentech, tak při zpracovávání výsledků. Velmi si vážím jeho odbornosti, ochoty, lidského a korektního jednání.

Obsah

1. Úvod.....	- 1 -
2. Definice a charakteristika vybraných metod využívajících iontových svazků pro modifikaci povrchových vlastností materiálů.....	- 3 -
2.1. <i>Iontová implantace.....</i>	<i>- 3 -</i>
2.2. <i>Metoda IBM.....</i>	<i>- 6 -</i>
2.3. <i>Metoda IBAD.....</i>	<i>- 10 -</i>
2.4. <i>Dolet energetických atomů a koncentrační profil.....</i>	<i>- 18 -</i>
2.4.1. <i>Interakce energetického atomu s atomem pevné látky.....</i>	<i>- 19 -</i>
2.4.2. <i>Brzdění energetického atomu.....</i>	<i>- 21 -</i>
2.4.3. <i>Koncentrační profil.....</i>	<i>- 23 -</i>
2.4.4. <i>Radiačně stimulovaná difuze.....</i>	<i>- 25 -</i>
2.4.5. <i>Simulace koncentračních profilů.....</i>	<i>- 27 -</i>
3. Modifikace povrchových vlastností slitiny Ti6Al4V vybranými metodami využívajícími iontové svazky.....	- 29 -
3.1. <i>Charakteristika slitiny Ti6Al4V.....</i>	<i>- 29 -</i>
3.2. <i>Modifikace povrchových vlastností iontovou implantací a metodou IBM.....</i>	<i>- 31 -</i>
3.3. <i>Modifikace povrchu metodou IBAD.....</i>	<i>- 36 -</i>
4. Cíl práce.....	- 43 -
5. Upřesnění technologických metod.....	- 44 -
5.1. <i>Simultánní IBAD.....</i>	<i>- 44 -</i>
5.2. <i>Sekvenční IBAD.....</i>	<i>- 47 -</i>
6. Zvolené metody pro vyšetřování vlastností povrchových vrstev.....	- 52 -
6.1. <i>Elementární chemické složení.....</i>	<i>- 52 -</i>
6.2. <i>Fázové složení.....</i>	<i>- 53 -</i>
6.3. <i>Atomové vazby.....</i>	<i>- 54 -</i>
6.4. <i>Mechanické vlastnosti.....</i>	<i>- 54 -</i>
6.5. <i>Tribologické vlastnosti.....</i>	<i>- 55 -</i>
7. Postupy experimentální práce.....	- 57 -
7.1. <i>Příprava vzorků.....</i>	<i>- 57 -</i>
7.2. <i>Čištění vzorků.....</i>	<i>- 58 -</i>
7.3. <i>Povrchové modifikace.....</i>	<i>- 58 -</i>
8. Výsledky.....	- 65 -

8.1. <i>Elementární chemické složení</i>	- 65 -
8.1.1. <i>Experimentální koncentrační profily</i>	- 65 -
8.1.2. <i>Matematické modely koncentračních profilů</i>	- 68 -
8.2. <i>Fázové složení</i>	- 74 -
8.3. <i>Atomové vazby</i>	- 76 -
8.4. <i>Mechanické vlastnosti</i>	- 78 -
8.5. <i>Tribologické vlastnosti</i>	- 83 -
9. Diskuze	- 87 -
10. Závěr	- 92 -
Seznam použité literatury	- 94 -
Seznam publikací a jiných výstupů autora disertační práce	- 101 -
Seznam obrázků	- 103 -
Seznam tabulek	- 104 -
Seznam symbolů, cizích slov a zkratk	- 105 -
Přílohy	- 109 -
<i>Seznam příloh</i>	- 110 -

1. Úvod

Metody využívající iontové a elektronové svazky k modifikaci povrchových vlastností materiálů jsou známy již více než čtyřicet let. Těmto metodám je celosvětově věnována stále větší pozornost, o čemž svědčí množství publikací v odborných časopisech a na konferencích. Zájem o tyto metody je také v České republice. Zde je zatím jen velice omezený počet pracovišť, která až na výjimku plní úlohu výzkumných laboratoří.

Silný trend zvyšování výkonu materiálů vede k širšímu uplatnění těchto technologií vyvinutých pro speciální účely. Modifikace povrchových vlastností může být jednou z cest jak ekonomicky dosáhnout požadovaných vlastností u již dostupných materiálů namísto vývoje nových. Techniky využívající iontové a elektronové svazky se rozšířily především do elektrotechniky. Jejich hlavní využití je v polovodičovém průmyslu, kde modifikované povrchové vrstvy a tenké povlaky poskytují dostatečnou vodivost, izolaci či žádoucí optické vlastnosti. Ukazuje se, že ve strojírenství, kde nejsou zmíněné techniky tak rozšířené, mohou mít také určitý aplikační potenciál. Ten může spočívat v ovlivnění opotřebení, koroze, únavy, nebo smáčivosti povrchu.

Hodnoty sledovaných veličin (vodivost, tvrdost, index lomu aj.) mohou mít v povlaku či modifikované povrchové vrstvě ve směru normály povrchu konstantní, nekonstantní nebo nespojitý průběh. Někdy jsou navrhovány vícevrstvé povlaky s nespojitým průběhem hodnoty některé sledované veličiny. Častější jsou případy povlaků a vrstev s nekonstantním průběhem, které jsou označovány jako gradientní. Průběh hodnoty sledované veličiny je často možné řídit změnou složení povlaku nebo povrchové vrstvy. O průběhu koncentrace některé složky ve směru normály povrchu vypovídá koncentrační profil. Vytvořením vhodného koncentračního profilu je možné dosáhnout požadovaných vlastností jako je průběh vodivosti, indexu lomu, tvrdosti nebo také posílení adheze povlaku, která může být zvýšena v důsledku plynulejší změny součinitele teplotní roztažnosti či modulu pružnosti.

K modifikaci povrchových vrstev a k vytváření povlaků slouží větší množství metod. Je možné je rozdělit do dvou základních skupin na metody modifikující povrchové vlastnosti materiálů a na metody vytvářející povlaky, tedy depoziční. Každou tuto třídu můžeme dále rozdělit na metody klasické a moderní. Typickým představitelem klasických depozičních metod je galvanické pokovování. Naproti tomu nitridace nebo cementace je představitelem klasických metod pro modifikaci vlastností povrchové oblasti materiálu. Za moderní depoziční metody jsou stále považovány procesy PVD (Physical Vapour Deposition) a CVD (Chemical Vapour Deposition). Iontová implantace nebo metoda IBM (Ion Beam Mixing)

jsou představiteli moderních modifikačních metod. Metoda IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) představuje multiplexní metodu úpravy povrchu, která kombinuje vhodnou techniku vytváření tenkých vrstev (některou metodu PVD) a iontové bombardování. Každá metoda má své výhody a omezení, proto je dobré zvážit, která metoda je více či méně vhodná pro danou aplikaci.

Významnou předností metod iontové implantace, IBM a IBAD je možnost vytvářet různé koncentrační profily. Také fakt, že se jedná o relativně nízkoteplotní procesy, činí tyto metody atraktivními.

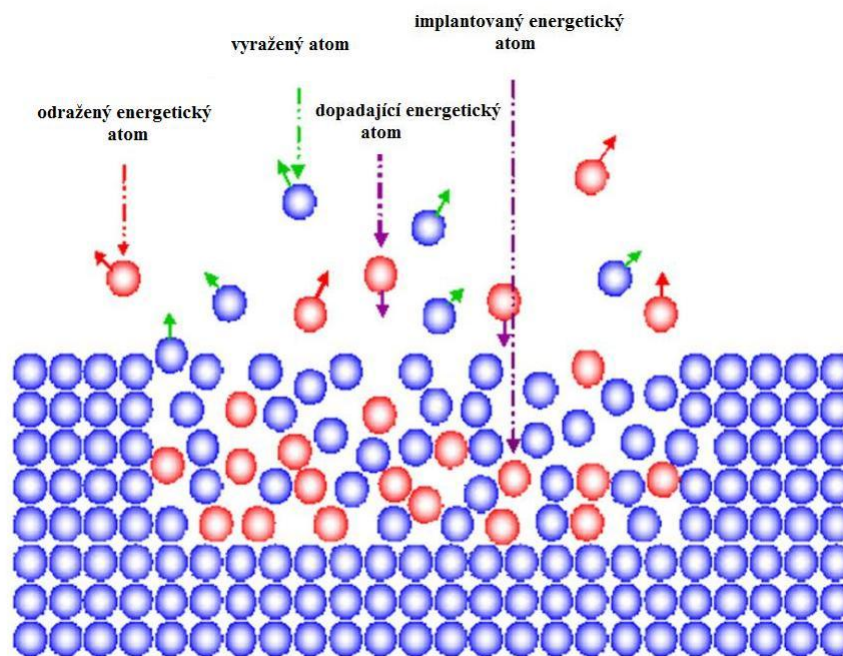
2. Definice a charakteristika vybraných metod využívajících iontových svazků pro modifikaci povrchových vlastností materiálů

2.1. Iontová implantace

Iontová implantace je proces kinetického dopování, ve kterém urychlené atomy dopadají na povrch substrátu (terče). Při dopadu se část energetických atomů (iontů) od povrchu odráží a část jich proniká do povrchových a podpovrchových vrstev. Při dopadání energetických atomů jsou atomy terče z povrchu také vyráženy (rozprašovány) jak je patrné z obr. 1. Energetické atomy mají při iontové implantaci dostatečnou energii k pronikání do povrchové oblasti materiálu, kde ji postupně ztrácejí kolizními procesy ve dvou typech interakcí s atomy substrátu – tzv. pružnými a nepružnými srážkami. Pružné srážky, kde se uplatňuje jaderné brzdění, způsobují posunutí terčových atomů z jejich původních poloh, což vede k tzv. radiačnímu poškození. To může být velmi intenzivní při velkých fluencích nebo při implantaci těžkých atomů, kdy se vytvoří velké množství poruch, které mohou vést k úplné amorfizaci terčového materiálu. Radiační poškození tedy umožňuje využít iontovou implantaci nejenom jako techniku dopování, ale také jako metodu přenosu energie do povrchových a podpovrchových vrstev materiálu a modifikovat vlastnosti bez chemických změn. V takových případech se používají energetické atomy nereaktivních prvků. Nepružné srážky, kde se uplatňuje elektronové brzdění, vedou k ionizaci terčových atomů Coulombovskou interakcí. Tento proces je u kovů nevýznamný, neboť elektrony z vodivostního pásu účinně eliminují ionizované stavy. Nicméně například u polymerů může ionizace způsobit významnou transformaci jejich struktury. [1]

Iontová implantace představuje termodynamicky nerovnovážnou metodu, proto umožňuje dosáhnout větších koncentrací libovolné příměsi než je její rozpustnost v daném materiálu. Hloubka penetrace závisí především na energii urychlených atomů. Pro obvyklé energie desítky až stovky keV bývá desítky až stovky nanometrů. Základními parametry procesu iontové implantace jsou použitý druh energetických atomů, energie energetických atomů, fluence a někdy bývá udávána také hustota iontového proudu. Fluence Φ je definována jako počet implantovaných atomů na jednotku plochy (běžně se uvažuje cm^2) substrátu za celou dobu implantace. Hustota iontového proudu se vyjadřuje v $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, často se ale uvádí v $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Požadované vlastnosti dopovaného materiálu v elektrotechnice se běžně dosahují při fluencích o dva až tři řády nižších oproti těm v tribologických a korozních aplikacích ve strojírenství. Reprezentativní fluence používaná v tribologických aplikacích je $(10^{16} - 10^{18}) \text{cm}^{-2}$, která vyvolá změnu chemického složení při povrchu materiálu řádově

v procentech až desítkách procent. Hloubkový profil koncentrace implantované složky je při malé fluenci dostatečně popsán Gaussovým rozdělením s maximem v určité hloubce pod povrchem. Při vysokých fluencích má hloubkový koncentrační profil implantovaných atomů maximum na povrchu terče. Příčinou je nezanedbatelné odprašování terčového materiálu, a silné radiační poškození umožňující výraznou radiačně stimulovanou difuzi.



Obr. 1: Interakce energetických atomů s pevnou látkou [2]

Technika iontové implantace umožňuje zavést jakoukoli příměs do oblasti v blízkosti povrchu jakékoli pevné látky bez ohledu na termodynamická kritéria. Tato skutečnost, posílena přesným řízením koncentrace implantované složky a možností nízkoteplotního zpracování, které implantace energetických atomů umožňuje, vede k výzkumu uplatnění této metody v aplikacích, kde je problém se strukturálními a geometrickými změnami nebo s delaminací povlaků. Při implantaci se včleňují energetické atomy do povrchu substrátu ve velmi krátkém čase 10^{-12} s a jejich koncentrace může dosahovat desítek atomových procent. Díky takto krátkému času a vysoké koncentraci je možné touto metodou transformovat povrchové vrstvy a vytvořit tak v původním materiálu nové povrchové slitiny. V modifikované oblasti při povrchu je možné iontovou implantací dosáhnout plynulé změny složení a ovlivnit tak fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti materiálů. Vývoj nepolovodičových aplikací iontové implantace se zaměřuje především na tribologické aplikace, zasahuje ale i do oblastí jako je koroze, vysokoteplotní oxidace, únava a supravodivost [3, 4, 5, 6]. V popředí zájmu nejsou tradičně jen kovy, pozornost je věnována i polymerům a keramice [1] s hlavním důrazem na tribologické vlastnosti. [7]

Velkým omezením iontové implantace a metod využívajících iontový svazek, je možnost zpracování jen té části povrchu, na kterou přímočaře dopadají energetické atomy (paprsková technologie). Pro eliminaci uvedeného omezení byla vyvinuta varianta iontové implantace, při které je modifikovaná součást vnořena do plazmatu, a záporným předpětím jsou energetické částice urychlovány z plazmatu na povrch součásti. Tato varianta iontové implantace se nazývá Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) nebo také Plasma Source Ion Implantation (PSII). Vyvinutá varianta sice odstraňuje výše zmiňovanou nevýhodu paprskových technologií, energetické částice ale bývají urychlovány na podstatně nižší energii a povrch součásti se během procesu intenzivně zahřívá. Nicméně množící se publikace o vývoji a aplikacích této varianty naznačují určitý potenciál pro průmyslové využití [8,9,10,11].

Hlavní výhody iontové implantace lze shrnout do několika následujících bodů:

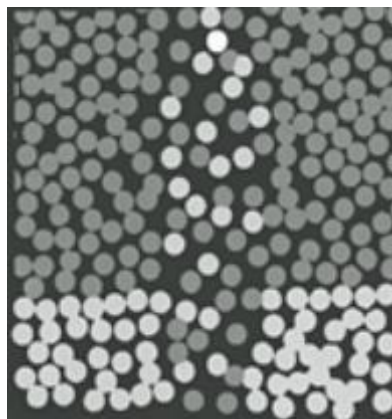
1. Zavedení libovolné příměsi bez ohledu na rozpustnost a difuzivitu v daném materiálu.
2. Přesné řízení procesu dopování. Aplikovaná fluence a energie, na kterou jsou energetické atomy urychleny, umožňují konstruovat různé koncentrační profily.
3. Nízkoteplotní proces. U materiálů, kde je problém se strukturálními a geometrickými změnami vlivem teploty, lze vhodným nastavením parametrů, zejména proudové hustoty, implantovat za nízkých teplot pod 100 °C.
4. Modifikovaná oblast je při povrchu součásti. Objemové vlastnosti materiálu jsou zachovány.

Z principu metody iontové implantace plynou i její omezení, kterými jsou zejména:

1. Paprsková technologie. U tvarově členitějších výrobků je nutné zajistit vhodné polohování, tak aby mohly být implantovány i plochy odvrácené od přímočaře se šířících energetických atomů.
2. Malá hloubka penetrace energetických atomů. Tento fakt je nepříznivý především u tribologických aplikací.
3. Omezení koncentrace příměsi odprašováním materiálu.
4. Vysokovakuový proces.
5. Relativně vysoká pořizovací cena zařízení.

2.2. Metoda IBM

Ion Beam Mixing (IBM) neboli míchání iontovým svazkem je další metoda, která podobně jako iontová implantace umožňuje zavádět cizí atomy do materiálu. Zatímco iontová implantace využívá přímo energetické atomy iontového svazku jako dopantu, u metody IBM slouží energetické atomy spíše jako prostředek k zavedení jiných cizích atomů do povrchových a podpovrchových vrstev. Míchání iontovým svazkem se prakticky provádí buď sekvenčně nebo simultánně použitím procesů povlakování a iontové implantace. Z tohoto pohledu můžeme u metody IBM rozlišovat tzv. statický nebo dynamický mód. Ve statickém módu (sekvenční IBM), který znázorňuje obr. 2, se na povrch substrátu nanese některou PVD depoziční technikou tenká vrstva materiálu o tloušťce řádově jednotky až desítky nanometrů. Takto upravený substrát je následně vystaven iontovému bombardu. Při iontovém ozáření se uplatňují, stejně jako při iontové implantaci, kolizní procesy a dochází k předávání energie atomům dříve nanesené tenké vrstvy. V důsledku toho se atomy výrazně přeskupují a za předpokladu, že mají dostatečnou energii, mohou pronikat z nanesené vrstvy do substrátu. Na rozhraní povlak substrát se tak mohou atomy vzájemně mísit. Dochází k částečnému odprašování nanesené vrstvy, k jejímu mísení se substrátem a k pronikání energetických atomů do materiálu. Na substrátu se vytváří nový povrch. Povrchové vrstvy nových modifikovaných vlastností nemají žádné ostré rozhraní a pozvolna přecházejí v původní složení a strukturu materiálu substrátu. Pracuje-li metoda IBM v dynamickém módu (simultánní IBM), pak depozice tenké vrstvy probíhá za současného ozařování povrchu energetickými atomy. Depozice se často provádí napařováním prostřednictvím elektronového svazku. Atomy napařovaného materiálu kondenzují na povrchu součásti. Pro realizaci simultánní metody IBM je nutné vhodně zvolit vzájemný poměr hustot toků bombardujících a deponovaných atomů. V případě, kdy hustota toku deponovaných atomů by byla příliš vysoká, docházelo by k nukleaci zárodků, vytváření ostrůvků a růstu povlaku, o čemž bude v souvislosti s metodou IBAD pojednáno v kapitole 2.3. Modifikací povrchových vrstev metodou IBM by mělo primárně docházet pouze k mísení atomů „povlaku“ (dopujícího prvku) s atomy substrátu, nikoli k tvorbě povlaku, jeho modifikaci nebo gradientnímu rozhraní povlak substrát.



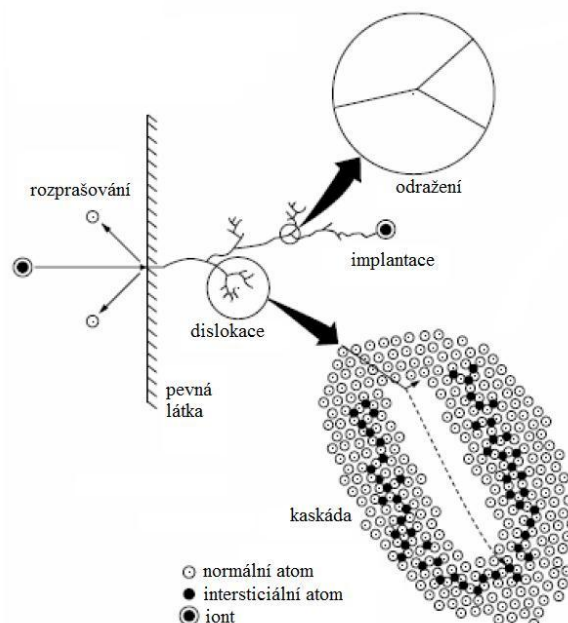
Obr. 2: Princip metody IBM (statický mód) [7]

Míchání iontovým svazkem představuje techniku modifikace materiálu, která umožňuje dosáhnout vyšší koncentrace dopantu, než je tomu například u iontové implantace, kde je maximální koncentrace limitována současným účinkem rozprašování substrátu. Procesy, které probíhají při míchání iontovým svazkem, jsou iniciovány interakcemi energetických atomů s pevnou látkou. Nazývají se balistické a jsou úměrné energii E , fluenci Φ a hmotnosti energetických atomů (iontů) M_I . Iontového míchání je proporcionální $\Phi^{1/2}$ [7]. Množství promísených atomů Q na rozhraní mezi dvěma různými materiály je možné vyjádřit vztahem

$$Q = \left[\Phi \left(\frac{dE}{dx} \right)_j \right]^{1/2}, \quad (1)$$

kde $(dE/dx)_j$ vyjadřuje jaderné energetické ztráty. Intenzita fluence (hustota toku dopadajících energetických atomů) s jednotkou $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ je během iontového míchání udržována na konstantní hodnotě. Fluence je pak úměrná délce trvání procesu t . To naznačuje, že iontové míchání je také proporcionální $t^{1/2}$. Časová proporcionalita je podobná proporcionalitě pozorované u tepelně aktivované difuze, což vede k závěru, že míchání iontovým svazkem je proces s trendem podobným difuzi [7].

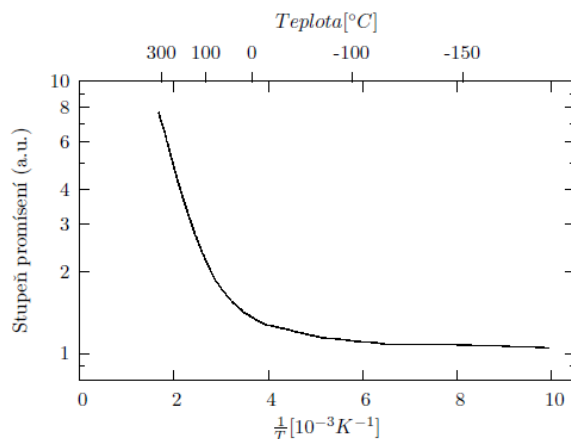
Požadované mísení atomů povlaku a substrátu je iniciováno balistickým chováním dopadajících energetických atomů. Při pronikání energetického atomu do povrchových a podpovrchových vrstev dochází k jeho zpomalování předáváním energie atomům pevné látky. Následkem kolizí jsou atomy trvale přemístovány z jejich původních mřížkových poloh a na rozhraní dvou materiálů dochází k jejich mísení. Atomové přeskupování v důsledku balistiky energetických atomů může být dominujícím mechanismem a v tom případě bývá používán termín Ballistic Mixing (balistické míchání). Balistické interakce energetického atomu s pevnou látkou jsou schematicky vyobrazeny na obr. 3.



Obr. 3: Balistické interakce energetického atomu s pevnou látkou [7]

Nejjednodušší formou balistického míchání je Recoil Mixing (míchání odrazem) nebo také Recoil Implantation (implantace odrazem). Zde dopadající atom předá svou energii atomu v blízkosti rozhraní povlak/substrát, který se odrazí daleko od jeho původního umístění. Transport atomu přes rozhraní vyvolaný odrazem při srážce s energetickým atomem je neúčinnější při přímém střetu. Pravděpodobnost přímého střetu je však malá. Častěji dochází k nepřímým srážkám, kdy odražené atomy mají nižší energii a trajektorie jejich pohybu není v přímém směru na rozhraní. Proto příspěvek mechanismu Recoil Mixing k celkovému procesu míchání nebývá velký.

Dopadem energetického atomu je možné vyvolat i mnohačetné přesuny. Dopadnuvší energetický atom předá svou energii odrazem atomu substrátu. Ten při svém pohybu ztrácí energii srážkami s dalšími atomy. Tímto se zpustí vícenásobné nekontrolovatelné nízkoenergetické přesuny. Takový lavinovitý proces se nazývá kolizní kaskády. Mísení atomů, které vyplývá z mnohačetných nekontrolovaných přesunů je označováno jako Cascade Mixing (Kaskádové míchání). [7]



Obr. 4: IBM Cr s Si substrátem [7]

Kromě primárního účinku balistických procesů ovlivňuje míchání iontovým svazkem také termodynamika procesu. Bylo pozorováno, že do určité teploty je mísení nezávislé, ale nad určitou teplotou je silně ovlivněno, jak je vidět na obr. 4, kde byl Si substrát s Cr vrstvou ozařován ionty Xe o energii 300 keV a fluenci $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [7]. Interval teplot, kdy je množství mísených atomů na teplotě poměrně necitlivé, je proces IBM v tzv. teplotně nezávislém režimu, v opačném případě v teplotně závislém režimu. Změna volné entalpie ΔH hraje důležitou roli při míchání látek. Za určitých okolností mohou termodynamické účinky překonat balistický proces. Pokud je změna volné entalpie dvou vybraných materiálů kladná, míchání iontovým svazkem je možné jen při dostatečně nízké teplotě. Při zvýšení teploty nad kritickou hodnotu se ze smíchané vrstvy zpět oddělí jednotlivé složky. Tento děj je označován jako demixing [7, 12].

Iontové mísení atomů je složitý proces, ve kterém, jak některé práce naznačují, nemusí být balistický proces dominantním mechanismem přenosu hmoty. Je nepochybné, že k migraci atomů za určitých podmínek mohou značně přispívat i jiné termo-fyzikální efekty jako jsou tepelné klíny, chemický potenciál složek nebo reziduální koncentrace poruch. Vzhledem k náročným dějům podílejícím se na přenosu hmoty při IBM, je přirozené, že panuje neshoda, který z nich je dominantním. Některé práce [12, 13] uvádějí velký vliv difuze v tepelném klínu (local thermal spike) iniciované gradientem chemického potenciálu složek. Jiné například [14] roli difuze v oblastech s tepelným klínem nezpochybňují, ale nepřikládají jí takovou váhu jako migraci poruch, které vyvolají pohyb atomů v opačném směru. Tento jev je označován jako radiačně stimulovaná difuze (Radiation Enhanced Diffusion – RED) a může mít velmi významný podíl na množství přemístěných atomů i za relativně nízké teploty. Podrobněji pojednává o radiačně stimulované difuzi kapitola 2.4.4. A. Miotello a kol. publikovali v tomto ohledu zajímavé výsledky své práce [14], ve které křemíkový substrát pokrytý titanovou vrstvou (28,4 nm, 38,4 nm a 60 nm) bombardovali energetickými atomy

kryptonu s energií 30 keV o fluenci $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Přestože předpokládaný dolet Kr atomů stanovený simulací TRIM činil 15,5 nm, bylo pozorováno u všech tloušťek Ti vrstvy nezanedbatelné mísení atomu povlaku s atomy substrátu. Autoři se domnívají, že k tomuto jevu významně přispěla migrace poruch. Chemické potenciály mísených atomů, které jsou dominantními například při termální difuzi v tepelných klínech, přispívají podle práce [15] ke zvýšení migrace atomů některé složky systému, zatímco některé mohou pohyb výrazně omezit, stejně jako mají vliv na přednostní slučování reaktivnějších složek. Který z uvedených mechanismů bude dominantním, zřejmě závisí na konkrétních případech použitých složek mísení, druhu energetických atomů a podmínkách realizace procesu IBM, jako je např. nastavení parametrů energetických atomů, doba expozice, teplota během procesu.

Tloušťka modifikované povrchové vrstvy u metody IBM je zpravidla menší než u iontové implantace. Tato nevýhoda s sebou přináší i určité aplikační omezení. V mikroelektronice, kde je trend zmenšování součástek do nanooblasti, se zdá být toto omezení výhodou. Metoda IBM byla použita například jako metoda úpravy měděných kontaktů pro zvýšení životnosti přepínačů [16]. Její potenciální využití je i v korozních aplikacích [17]. IBM je také užitečným nástrojem materiálového výzkumu. Využívá se k syntéze nových materiálů se zvláštními vodivými, optickými nebo magnetickými vlastnostmi, které by nebylo možné konvenčními technikami vůbec připravit [18,19,20]. V tepelných klínech kolizní kaskády dochází k lokálnímu předávání obrovského množství energie, které s sebou přináší skokovou změnu teploty s rychlostí o několik řádů vyšší než u klasických metod výroby kovových skel. To motivuje k výzkumu přípravy kovových skel a jiných metastabilních sloučenin touto technikou [21, 22].

Výhody a nevýhody metody IBM oproti iontové implantaci shrnuje tabulka 1.

Tabulka 1: Výhody a nevýhody metody IBM oproti iontové implantaci

Výhody	Nevýhody
Možnost dosahovat větší koncentrace příměsi	Složitější proces, nutnost disponovat povlakovací technikou
Nižší fluence ozáření za současného dosažení větší koncentrace	Menší tloušťka modifikované vrstvy v důsledku ztráty energie mechanismem Recoil Implantation

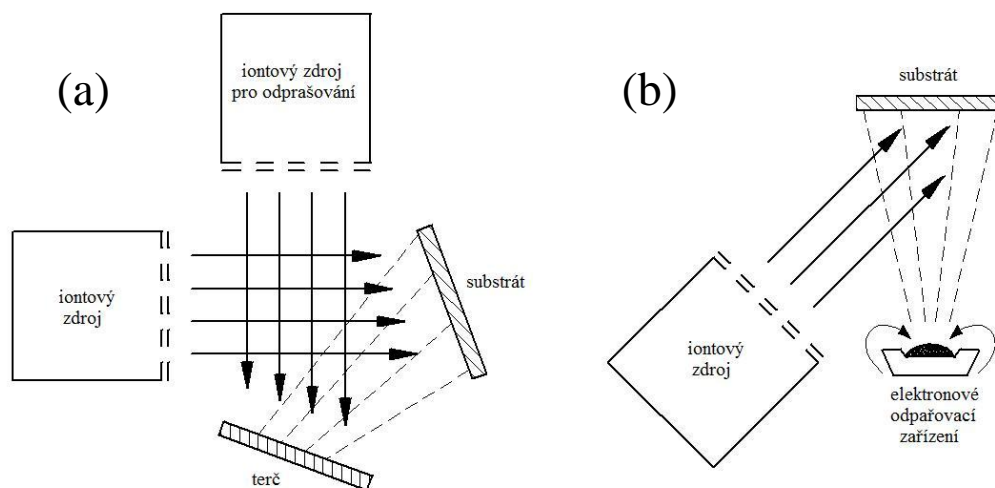
2.3. Metoda IBAD

Již od počátku vývoje povlakovacích technik tenkých vrstev byl sledován vliv energetických částic na výsledné vlastnosti a strukturu povlaku. Možnost přesně řídit energii,

fluenci a směrovost energetických částic motivovala ke zkombinování PVD technik povlakování s iontovým bombardem. Proces povlakování, ve kterém probíhají při nízkém tlaku depozice tenké vrstvy a iontové ozařování, se nejčastěji nazývá IBAD (Ion Beam Asisted Deposition – depozice podporovaná iontovým svazkem). Je možné se ale setkat i s jinými termíny jako je ion assisted coating (IAC), ion assisted deposition (IAD), ion vapor deposition (IVD), ion beam enhanced deposition (IBED), nebo dynamic recoil mixing (DRM) při vysokých energiích energetických atomů [7].

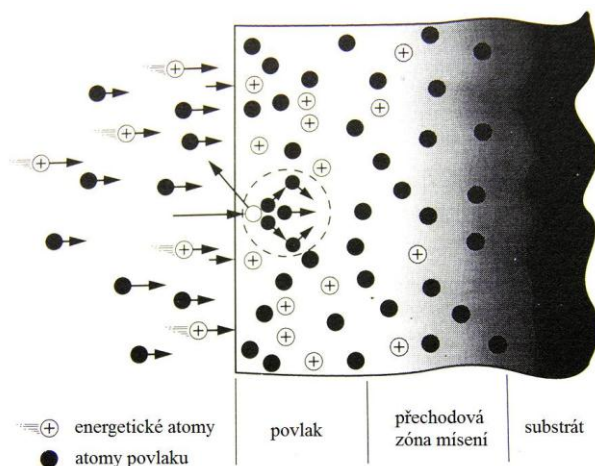
Variabilita podmínek, za kterých je možné realizovat metodu IBAD, vede k užšímu členění této metody. Podle toho, zda probíhá iontové ozařování povrchu souběžně nebo následně po depozici tenké vrstvy, se rozlišuje tzv. simultánní nebo sekvenční IBAD. Z tohoto pohledu má metoda IBAD dva módy – dynamický mód a statický mód. Oba jsou analogické módům metody IBM již popsaným v odstavci 2.2 s tím, že na povrchu substrátu jde u metody IBAD primárně o vytvoření povlaku. Další dělení této metody je možné např. podle velikosti energie energetických částic. Při ozařování povrchu energetickými atomy urychlenými na nízké energie do 2 keV bývá metoda IBAD označována LE IBAD (Low Energy Ion Beam Asisted Deposition – depozice podporovaná nízkoenergetickým iontovým svazkem). Při ozařování povrchu energetickými atomy urychlenými na vysoké energie (desítky až stovky keV) bývá metoda IBAD označována HE IBAD (High Energy Ion Beam Asisted Deposition – depozice podporovaná vysokoenergetickým iontovým svazkem).

Deponování povlaku je zajišťováno některou z metod PVD, nejčastěji naprašováním nebo odpařováním. Energetické atomy jsou většinou dodávány širokouhlým iontovým zdrojem o nižších energiích než u iontové implantace, většinou (0,2 až 2) keV a s velkou hustotou iontového proudu do 2 mA·cm⁻². Typické uspořádání procesu IBAD je schematicky na obr. 5 (a) a (b) [7]. Umístění obou zařízení (depoziční a iontový zdroj) do prostoru vakuové komory s sebou přináší jisté nároky na uspořádání. Při určitých uspořádáních je nutné do komory umístit kryt, který zamezí nadměrnému znečišťování iontového zdroje parami deponovaného materiálu. Je-li k vypařování materiálu použito elektronové dělo, mělo by být umístěno v dostatečné vzdálenosti od iontového zdroje. Uvádí se, že bezpečná vzdálenost je alespoň (20 až 30) cm, jinak by mohlo docházet k ovlivňování iontového svazku silným magnetickým polem [23].



Obr. 5: Uspořádání metody IBAD; depozice povlaku realizovaná odprašováním – (a), napařováním – (b) [7]

Iontový svazek má v procesu IBAD hned několik funkcí. V předdepoziční fázi se iontový svazek užívá k iontovému leptání, které je vhodné ke zlepšení adheze. Iontové leptání je proces, ve kterém je z povrchu modifikované součásti odprašováním odstraněna určitá vrstva kontaminovaná předchozím zpracováním nebo atmosférou. Na počátku depoziční fáze dynamického módu IBAD, kdy je deponovaná vrstva velmi tenká, mají dopadající energetické atomy dostatečnou energii pro míchání atomů povlaku a substrátu procesem IBM, který je popsán v odstavci 2.2. V případě, že nanášená vrstva dosáhne kritické tloušťky, při které již nedochází k míchání atomů, je dodávaná energie využívána na uspořádání atomů vznikajícího povlaku. V této fázi procesu IBAD je možné dosahovat požadované mikrostruktury, jak bude popsáno níže. Interakce deponovaných atomů povlaku s energetickými atomy a substrátem v procesu IBAD jsou schematicky vyobrazeny na obr. 6 [7]. Při použití reaktivních energetických atomů, jako jsou například atomy dusíku, dochází kromě balistického procesu k jejich slučování s deponovanými atomy, případně i atomy substrátu a vzniku nových fází. Proces využívající reaktivní energetické atomy se nazývá RE IBAD (Reactive Ion Beam Assisted Deposition – Reaktivní depozice podporovaná iontovým svazkem).



Obr. 6: Schéma procesu IBAD [7]

Použitím metody IBAD vzniká namísto rozhraní mezi povlakem a substrátem úzká oblast, kde došlo v počátečním stádiu depozice k mísení atomů obou materiálů procesem IBM [24, 25]. V případě afinity obou materiálů může tento efekt spolu s efektem iontového leptání podstatně ovlivnit adhezi povlaku k substrátu. Bombard rostoucího tenkého povlaku energetickými atomy může kromě adheze pozitivně ovlivňovat řadu dalších vlastností rozhodujících pro jeho výkon. Jsou jimi například zhušťování při nízkých teplotách růstu, modifikace zbytkového pnutí, textura (orientace mřížky) či amorfizace, velikost zrn, morfologie, optické vlastnosti nebo tvrdost [26, 27, 28, 7]. Účinek iontového bombardu na růst tenkého povlaku a na jeho výsledné fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti bude záviset především na:

1. depozičních parametrech procesu,
2. úhlu dopadajících energetických atomů,
3. teplotě.

Sledovanými depozičními parametry jsou zejména druh energetických atomů, energie energetických atomů, poměr hustot toků dopadajících energetických a deponovaných atomů R_i . Použitý druh energetických atomů bude záviset na požadovaném účinku. Obecně je možné použít buď nereaktivní energetické atomy (např.: Ar^+ , Xe^+) nebo reaktivní (např.: N_2^+ a N^+ , O_2^+ a O^+). Energie energetických atomů bývá často nižší než u iontové implantace, většinou do 2 keV, ale u HE IBAD se používají i vyšší (desítky nebo stovky keV). Poměr hustot toků dopadajících energetických a deponovaných atomů vyjadřuje množství dopadlých energetických atomů na jeden deponovaný atom. Poměr hustot toků může být pojat jako ukazatel růstu povlaku. V závislosti na něm a na výtěžku rozprašování Y může docházet k zastavení růstu povlaku nebo i k jeho rozprašení. Matematické vyjádření R_i je dáno [7]:

$$R_i = \frac{\text{hustota toku energetických atomů}}{\text{hustota toku deponovaných atomů}} = \frac{J_I}{J_A}, \quad (2)$$

kde J_I (resp. J_A) je počet energetických atomů (resp. deponovaných atomů) dopadlých na jednotku plochy substrátu za jednotku času, běžně se uvádí v jednotkách $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Průměrná energie vynaložená na atom v keV je dána vztahem [7]:

$$E_{\text{ave}} = E_{\text{ion}} \frac{J_I}{J_A}, \quad (3)$$

kde E_{ion} je průměrná energie energetických atomů v [keV]. Depozice v procesu IBAD probíhá při vyšším tlaku než při samotném PVD povlakování. Zvýšení pracovního tlaku je způsobeno zbytkovou atmosférou plynů ze současné depozice a iontového bombardu. Tím se zvyšuje pravděpodobnost začlenění kontaminace zbytkové atmosféry do povlaku a zároveň snížení energie energetických atomů srážkami s atomy zbytkové atmosféry. Pro minimalizaci nežádoucích vlivů zbytkové atmosféry musí být splněna podmínka [7]

$$S_A J_A \gg S_r J_r, \quad (4)$$

kde J_A (J_r) je hustota toku deponovaných atomů (hustota toku atomů zbytkových plynů) a S_A (S_r) je pravděpodobnost ulpění deponovaných atomů (pravděpodobnost ulpění atomů zbytkových plynů). Hustota toku atomů zbytkových plynů J_r v jednotkách $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ může být vyjádřena jako [7]

$$J_r = 5,3 \cdot 10^{20} \cdot P, \quad (5)$$

kde P je reziduální tlak plynu v [torr]. Hustota toku energetických atomů J_I v jednotkách $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ souvisí s hustotou iontového proudu j_i a lze ji vyjádřit jako [7]

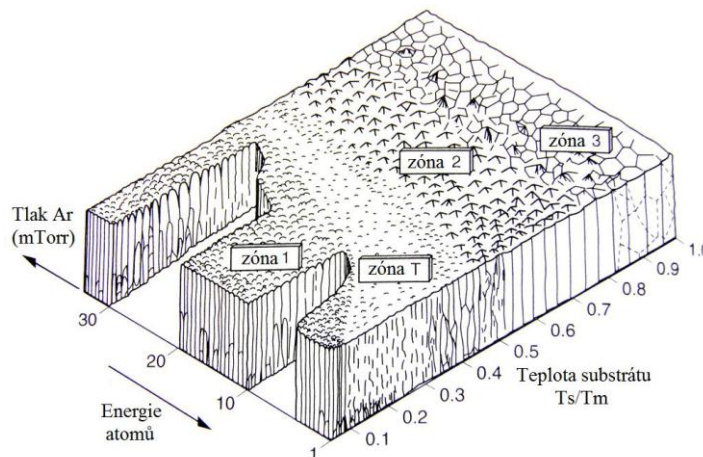
$$J_I = 6,25 \cdot 10^{12} j_i, \quad (6)$$

kde j_i je v $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. [7] Tento vztah platí za předpokladu jednonásobně ionizovaných atomů. V případě molekul je třeba počítat s jejich disociací.

Úhel dopadajících energetických atomů je měřen mezi normálou povrchu substrátu a osou svazku energetických atomů. Konstrukční složitost zařízení IBAD většinou neumožňuje jeho změnu během procesu. Je to velmi důležitý parametr, který ovlivňuje rozprašování a hloubku pronikání iontů do materiálu. Šikmý dopad energetických atomů snižuje hloubku průniku a může zvyšovat účinky bombardu v rostoucím povlaku. Např. F. Pan a kol. ve své studii [26] prokázali účinky úhlu dopadu Ar iontů na tepelnou stabilitu CoNb povlaku.

Jak již bylo naznačeno, iontový bombard může velmi ovlivňovat mikrostrukturální vývoj při růstu tenkého povlaku. Mikrostruktura kovového povlaku v procesu IBAD tedy nebude ovlivněna jen teplotou substrátu a rychlostí depozice jak je tomu u napařovacích depozičních technik, ale i energií dopadajících energetických atomů a tlakem při růstu

povlaku. Závislost mikrostrukturálního vývoje růstu kovového povlaku na depozičních parametrech je možné vyjádřit ve strukturovaném zónovém diagramu, který je na obr. 7. Diagram zahrnuje tlak při depozici, energii energetických atomů (Ar^+) a teplotu substrátu vyjádřenou jako podíl teploty substrátu T_s a teploty tání deponovaného materiálu T_m .



Obr. 7: Mikrostrukturální vývoj tenkého povlaku [7]

Zóny na obr. 7 jsou charakteristické určitou strukturou při daných podmínkách růstu povlaku. Sloupcovitá zrna s otevřenou strukturou podél hranic zrn jsou charakteristická pro zónu 1. To je následek limitované difuze deponovaných atomů, které nemohou migrovat a nepřekonají tak účinek tzv. stínění. Z tohoto důvodu se struktura zóny 1 vytváří při nízkém poměru T_s/T_m a může mít velkou hustotu. Stínění je důsledek nerovnoměrného růstu povlaku. Na místech, kde povlak roste rychleji, se tvoří vyšší ostrůvky, které přijímají větší tok deponovaných atomů. Tento jev se vyskytuje zejména v případě, když tok deponovaných atomů je zkosený vůči povlakované ploše. Struktura zóny 1 nevydrží větší mechanické zatížení. Vyšší tlak nebo nízká bombardující energie při depozici zvyšuje teplotu, při které se tato struktura vyskytuje. Mikrostruktura v přechodové zóně (zóně T) je také ovládána vlivy stínění, má ale jemnější strukturu a skládá se z jemných vláknovitých zrn. Velká hustota vláknovitých zrn zajišťuje dobré mechanické vlastnosti. Na mikrostrukturu této zóny má vliv začínající povrchová difuze, která umožňuje deponovaným atomům migrovat po povrchu před tím, než je povrch pokryt dalším materiálem. Hranice této zóny je velmi ovlivněna teplotou substrátu a energií bombardujících částic. Mikrostruktura zóny 2 se vytváří v intervalu $0,3 \leq T_s/T_m < 0,5$. Mikrostruktura je plně ovládána povrchovou difuzí. Tlak při depozici a energie bombardujících atomů má jen omezený vliv. Struktura je typická vysokou hustotou sloupcovitých zrn se zřetelnými hranicemi a dobrými mechanickými vlastnostmi. S rostoucím poměrem T_s/T_m se zrna zvětšují. Struktura zóny 3 je ovládána zejména procesem objemové difuze. Utváří se při vysokém poměru $T_s/T_m \geq 0,5$, proto mechanismus objemové difuze má

rozhodující vliv na finální strukturu povlaku. V tomto teplotním intervalu se uplatňují rekrystalizační pochody a tak tlak při depozici a energie iontového bombardu mají na strukturu jen malý vliv. Při dostatečně vysoké energii je možná rekrystalizace sloupcovitých zrn na zrna rovnoosá. [7]

Metoda IBAD spojuje účinky iontové implantace a metody IBM a využívá je při deponování tenkých povlaků. Díky možnosti řízení výsledných vlastností tenkých filmů má tato metoda velký aplikační potenciál. Kromě povlaků pro elektrotechniku nachází své místo v nejrůznějších tribologických aplikacích, kde je snaha o dosažení povlaků s vysokou adhezí, které kombinují vynikající kluzné vlastnosti s vysokou odolností proti opotřebením. V elektrotechnických aplikacích by mohla metoda IBAD představovat mocný nástroj pro přípravu tenkých vrstev se speciálními optickými a vodivostními vlastnostmi. Důvodem nemusí být jen dosahování požadovaných vlastností deponovaných vrstev, ale také řízené ovlivňování povlakovaných materiálů (substrátů). Například při depozici transparentních vodivých oxidických vrstev u TEOLED (Top-Emitting Organic Light-Emitting Diode) systémů, je možné řízením parametrů procesu omezit degradaci organických vrstev [29]. Metoda IBAD byla použita například pro přípravu InO, InSnO, ZnO vrstev, které se používají v optoelektronických zařízeních, jako jsou displeje z tekutých krystalů nebo světlo emitující diody [29, 30, 31]. Touto metodou je možné připravovat i velice tvrdé uhlíkové, TiN, TiAlN, CrN, c-BN a jiné povlaky vhodné pro snížení opotřebením nebo pro ochranu proti korozi za pokojové i za zvýšené teploty [32,33,34,35]. Uplatnění nacházejí v typických strojírenských aplikacích jako povlaky řezných nástrojů, hydraulických komponentů nebo součástí motorů. Technika IBAD byla použita také ke zvýšení adheze Ag kluzných filmů na sférických ocelových substrátech pro budoucí možnou aplikaci valivých ložisek [36]. Další významnou oblastí, kde se mohou uplatnit tenké povlaky, je biomedicínské inženýrství. Zde se jedná především o vrstvy zajišťující nebo podporující biointegraci náhrad různých částí lidského těla. Představitelem takové vrstvy je povlak hydroxyapatitu (HA), který se běžně nanáší metodou plazmového stříkání. Ukazuje se, že klíčovým faktorem ovlivňujícím bioaktivitu HA povlaků je poměr Ca/P. Technologie plazmového stříkání však neumožňuje dostatečně řídit proces a ovlivňovat výsledné chemické složení vrstvy. Povlaky připravené touto technikou mají také relativně velkou tloušťku a slabou adhezi k substrátu, což vede k jejich klinickému selhávání [37,38]. Metoda IBAD může odstranit při správném nastavení parametrů depozice výše zmiňované nedostatky, což dokumentuje například práce [39]. T. Blalock a kol. uvádí ve své studii [40], že také teplota během procesu ovlivňuje poměr Ca/P a především krystalinitu HA povlaku, která ovlivňuje jeho rozpouštění v biologickém prostředí. Kromě povlaků

podporujících biointegraci implantátů je pozornost věnována také povlakům ke zlepšení tribologických vlastností kluzných částí kloubních náhrad, nebo ochranným povlakům zpomalujícím korozi. Velice vhodným materiálem se pro tyto aplikace zdá být uhlík. Disponuje mnoha alotropickými modifikacemi a tedy i variací mnoha vlastností a také splňuje nezbytnou podmínku pro nasazení do prostředí lidského těla, kterou je biokompatibilita [41]. Uhlíkové vrstvy s vlastnostmi podobnými diamantu (Diamond Like Carbon - DLC) je souhrnný název označující zvláštní formy uhlíku amorfní struktury, které jsou stručně charakterizovány například v práci [42]. Tenké uhlíkové filmy vykazují vynikající kluzné vlastnosti [43, 44]. Kromě toho je možné tyto vrstvy připravit i značně tvrdé, což záleží především na podmínkách depozice jako je teplota, tlak nebo depoziční parametry [45, 46, 47]. Pro jejich výrobu byly použity různé depoziční metody [47, 48, 49, 50, 51]. Mezi používané se řadí metoda PACVD, magnetronové naprašování, IBAD aj. [52, 53]. Pro přípravu kvalitní kluzné uhlíkové vrstvy s dostatečnou tvrdostí, která by poskytovala ochranu proti opotřebení, se jeví nezbytný bombard energetických částic [54]. Ten však do povlaku vnáší tlaková pnutí, která mohou velmi významně ovlivnit adhezi [45, 55, 56]. Zbytková pnutí, která jsou úměrná tloušťce povlaku, mohou nabýt takových hodnot, že způsobí jeho delaminaci. Tomuto zásadnímu problému s delaminací tenkých uhlíkových vrstev se v minulosti i současnosti zabývá celá řada výzkumných týmů z celého světa, jak dokumentují četné publikace [32, 56, 57, 58, 59, 60]. Posílení adheze je v mnoha případech řešeno začleněním podvrstvy, gradientním povlakem nebo vytvořením multivrstvého systému [61, 62, 63]. Z pohledu přesného řízení parametrů depozice, tedy možnosti řídit vlastnosti uhlíkové vrstvy a zároveň ovlivňovat její adhezi, je metoda IBAD unikátní. Správné nastavení parametrů depozice pro dosažení optimálních vlastností uhlíkových vrstev je však velmi obtížné. Proto v současné době probíhá intenzivní výzkum v oblasti přípravy tenkých uhlíkových vrstev metodou IBAD [64, 65, 66]. Přestože je výzkum zaměřen spíše na identifikaci vztahů mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev, objevují se i práce aplikačního významu jako [67], zatím však jen v omezené míře. Metoda IBAD byla použita například V. J. Trava-Airoldim a kol. [32] pro vytvoření uhlíkového povlaku na titanové slitině Ti6Al4V, která se používá pro kloubní náhrady. C. L. Zheng a kol. [68] testovali hemokompatibilitu povlaků na bázi uhlíku vytvořených toutéž metodou. V souvislosti s výzkumem nasazení hořčkových slitin v biomedicíně jako degradabilního materiálu, který by se mohl v těle rozložit a vstřebat, se testují uhlíkové vrstvy připravené metodou IBAD za účelem podpořit biointegraci a snížit rychlost rozpouštění hořčkových implantátů [69].

Hlavní výhody povlakovací metody IBAD jsou shrnuty v několika následujících bodech:

1. Absence ostrého rozhraní mezi povlakem a substrátem. Multiplexní metoda IBAD využívá mísení atomů (IBM) na rozhraní povlak / substrát, což může výrazně přispět ke zvýšení adheze.
2. Tvorba sloučeninových gradientních povlaků. Z principu metody je možné přesně regulovat koncentraci příměsí (některé složky) povlaku.
3. Zhušťování povlaků. Předáváním energie atomům povlaku je možné především v dynamickém módu metody při růstu povlaku dosáhnout zvýšení hustoty.
4. Nízkoteplotní proces. Na rozdíl od plazmových procesů depozice zde nedochází k intenzivnímu ohřívání povrchu a velikost iontového proudu je možné bezpečně regulovat. Při použití chlazených manipulátorů se teplota povlakovaných součástí může pohybovat hluboko pod 100 °C.
5. Dobré kontrolování a řízení celého procesu povlakování.

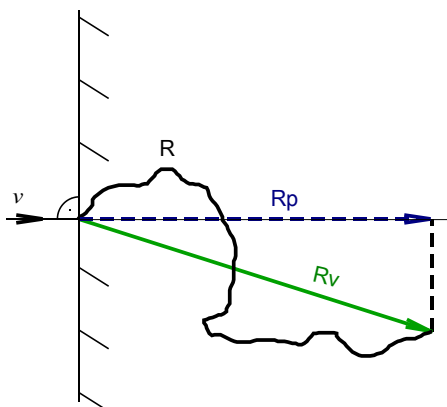
Z principu metody plynou i její omezení, kterými jsou především:

1. Vnáší do povlaku tlaková pnutí. Energetické atomy iontového svazku předávají atomům povlaku kolizemi velké množství energie. To vede k nerovnováznému uspořádání atomů, které spolu s dalšími efekty vyvolává napjatost.
2. Paprsková technologie zpracování povrchu. U součástí s členitým či zakřiveným povrchem je nutné zajistit polohování.
3. Náročná optimalizace depozičních parametrů.
4. Relativně drahá technologie zpracování povrchu. Vysoké pořizovací náklady, složité zařízení náročné na údržbu, nutnost kvalifikované obsluhy.
5. Relativně nízká rychlost depozice. Rychlost depozice je limitovaná hustotou toku energetických atomů.

2.4. Dolet energetických atomů a koncentrační profil

Urychlený energetický atom, který vnikl do materiálu, je brzděn srážkami s atomy substrátu. Energii postupně ztrácí interakcemi s jádry a jejich elektronovými obaly. V případě, že jeho energie klesne natolik, že již není schopen překonat bariéru tvořenou okolními atomy látky ani žádný z nich přemístit, zabuduje se do materiálu. Celková dráha, kterou energetický atom v materiálu urazí, se nazývá dosah nebo dolet (R). Tento teoretický údaj je prakticky neměřitelný. Je ale možné ho získat například výpočtem ze simulačního programu. Pro praxi má význam experimentálně měřitelný tzv. promítnutý dosah R_p . Je to průmět vektorového

dosahu R_v tj. přímé vzdálenosti počátečního a koncového bodu dráhy energetického atomu do směru vektoru jeho počáteční rychlosti v , jak je patrné z obr. 8 [70].



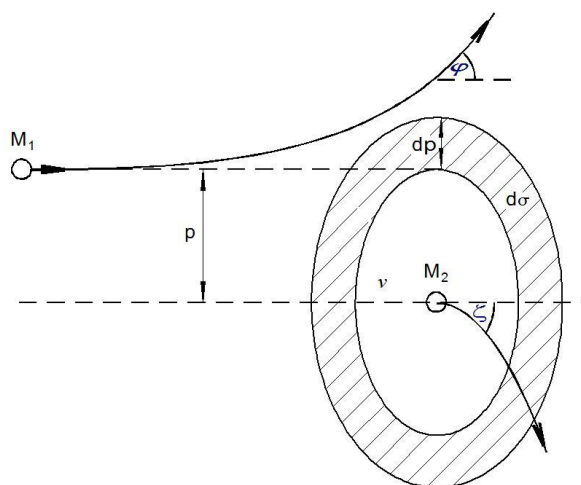
Obr. 8: Schematické znázornění dosahů R , R_v , R_p [70]

Počet srážek a velikost energetické ztráty na jednotlivou srážku nebude pro všechny energetické atomy konstantní. Z toho plyne, že se budou lišit jejich dosahy, které vytvoří statistický soubor s určitým rozdělením. Rozdělení dosahů R_p , tedy četnost energetických atomů zabudovaných v různých hloubkách pod povrchem, bude zároveň v případě procentuálního vyjádření vzhledem k celkovému počtu atomů látky tzv. koncentračním profilem implantované příměsi v pevné látce. U polykrystalických látek se vyšetřování dosahů posuzuje jako při implantaci do amorfni pevné látky. V takových případech je rozdělení určeno především energií, hmotností a atomovým číslem energetických atomů, fluencí, teplotou substrátu a hmotností a atomovým číslem atomů ozařované látky a její hustotou. Při implantaci do monokrystalů se může charakter rozdělení dosahů podstatně lišit v případě, že iontový svazek je rovnoběžný s některým krystalografickým směrem s nízkými Millerovými indexy. Při pohledu v nízkoindexovém směru se zdá mřížka méně hustá, řady atomů mřížky se zde kryjí a vytváří tzv. kanály. Průlet energetického atomu za daných podmínek je kanálem velmi ulehčen. Proces, ve kterém energetické atomy kanály pronikají hluboko do monokrystalu, je označován jako kanálování. U monokrystalů tedy bude dosah krom již uvedených kritérií ovlivňován také orientací krystalové mřížky vzhledem k iontovému svazku. Teoretický výpočet rozdělení dosahů je, s přihlédnutím k zmíněným kritériím a efektům ovlivňujícím dosahy, velmi složitý. Proto je přístupováno k různým zjednodušujícím předpokladům, které je možné při požadované přesnosti akceptovat. [73]

2.4.1. Interakce energetického atomu s atomem pevné látky [70]

Urychlený energetický atom, který dopadl na povrch, interaguje s atomy pevné látky. Při srážce část své energie ztrácí a atom terčové látky část energie přijímá. Velikost předané

energie a velikost úhlu, o který se energetický atom vychýlí z původního směru, bude záviset především na srážkovém parametru p a srážkovém účinném průřezu σ , které jsou znázorněny na obr. 9. Situaci je možné zjednodušit představou, že urychlený i terčový atom jsou pouze bodové částice s hmotnostmi M_1 a M_2 , které na sebe působí odpudivými silami. Při srážce se na terčový atom přeneše kinetická energie T , o kterou se sníží počáteční energie E urychleného atomu tedy na energii $E - T$. Zároveň dojde k vychýlení energetického atomu z jeho původního směru o úhel φ (úhel rozptylu) a vektor rychlosti odraženého terčového atomu bude svírat s počátečním směrem pohybu urychleného atomu úhel ζ za předpokladu, že nepůjde o čelní srážku.



Obr. 9: Schéma binární srážky energetického atomu s atomem pevné látky [70]

V případě čelní srážky by se terčový atom pohyboval v původním směru energetického atomu. Podle zákona zachování hybnosti a energie může být terčovému atomu předána maximálně energie

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E. \quad (7)$$

Energie přenesená na atom terčového materiálu závisí na srážkovém parametru p . Srážkový parametr ovlivňuje také úhel rozptylu φ . Obecně je možné říci, že čím menší je srážkový parametr, tím větší je úhel rozptylu. Poletí-li energetický atom při srážce ve vzdálenosti mezi p a $p+dp$ od terčového atomu, musí směřovat do oblasti mezikruží s poloměrem p a $p+dp$. Předaná energie terčovému atomu je pak mezi T a $T+dT$. Plocha mezikruží určuje tzv. diferenciální účinný průřez

$$d\sigma = 2 \cdot \pi \cdot p \cdot dp. \quad (8)$$

Diferenciální účinný průřez je možné vyjádřit jako závislost T , je-li znám průběh interakčního potenciálu $V(r)$, kde r je vzdálenost energetického atomu od atomu terčové látky. Srážkový

účinný průřez σ charakterizující srážky, které vedou k přenosu energie mezi maximální T_{max} a minimální T_n hodnotou, je dán vztahem

$$\sigma = \int_{T_n}^{T_{max}} \frac{d\sigma(E,T)}{dT} dT. \quad (9)$$

Na základě znalosti nebo předpokladu průběhu interakčního potenciálu je možné spočítat diferenciální účinné průřezy a předpovídat tak závislost četnosti rozptylu na velikosti úhlu rozptylu. V často aplikovaném oboru energií (jednotky až stovky keV) se uplatňují současně nezanedbatelné interakce jader i elektronových obalů a uvedená zjednodušení neposkytují dostatečně uspokojivý popis. Přesné vyjádření interakčního potenciálu je v tomto oboru energií velmi komplikované. Přesto někteří autoři navrhli různá analytická vyjádření, která mohou většinou jen v omezeném oboru vzdáleností interagujících atomů přibližně vystihnout průběh jejich interakčního potenciálu. Ve snaze zohlednit jaderná a elektronová působení atomů, bývá používán namísto interakčního potenciálu termín tzv. stíněný potenciál. Při výpočtu stíněného potenciálu se krom silového působení jader uvažuje také jejich odstínění elektronovým obalem zavedením tzv. stínící funkce $\Phi(r,a)$, kde a je stínící poloměr. Například Thomasův – Fermiho stíněný potenciál $V_{TF}(r)$ podává realistické hodnoty v širším oboru vzdáleností r [70].

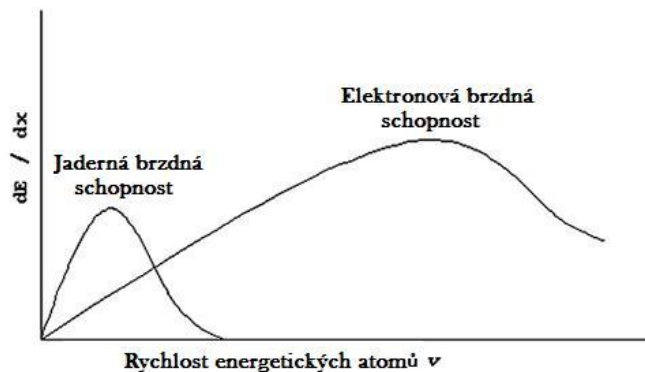
$$V_{TF}(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / r) \Phi_{TF}(r,a) \quad (10)$$

2.4.2. Brzdění energetického atomu

Energetický atom je brzděn srážkami s atomy pevné látky. Z tohoto pohledu se rozlišují srážky pružné a nepružné. Při pružných srážkách je část kinetické energie předávána stíněným jádrům terčových atomů a dochází k tzv. jadernému brzdění, které bývá dominantním mechanismem energetických ztrát při nízkých energiích. Při vysokých energiích dominuje elektronové brzdění. To je způsobeno pružnou srážkou, kde energetický atom interaguje s elektronovým obalem atomu terče a způsobí jeho excitaci a ionizaci. Oba typy brzdění se však uplatňují v širokém oboru energií, jak naznačuje obr. 10, ve kterém je schematicky znázorněna závislost jaderné a elektronové brzdné schopnosti na rychlosti energetického atomu (iontu) v . Krom již zmíněných interakcí energetického atomu s jádry a elektrony dochází k energetickým ztrátám také výměnou náboje s atomem pevné látky. Ztráty energie výměnou náboje jsou však vzhledem ke ztrátám z jaderného a elektronového brzdění malé a proto bývají zanedbávány. Úhrnný úbytek energie urychleného atomu na jednotku délky jeho dráhy v pevné látce je nazýván celková brzdná schopnost $(dE/dx)_c$ [70]. V případě,

že se zanedbají ztráty výměnou náboje, bude se celková brzdná schopnost skládat z jaderné $(dE/dx)_j$ a elektronové $(dE/dx)_e$ brzdné schopnosti podle vztahu

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \left(\frac{dE}{dx}\right)_j + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e. \quad (11)$$



Obr. 10 Schematické znázornění závislosti jaderné a elektronové brzdné schopnosti na rychlosti energetických atomů (iontů) [2]

Brzdná schopnost je závislá na atomové hustotě terčového materiálu. Lze ji psát ve tvaru [70]

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = N_0 S_j(E) + N_0 S_e(E), \quad (12)$$

kde N_0 je počet atomů v 1 cm^3 materiálu terče a $S_j(E)$ ($S_e(E)$) je brzdný účinný průřez pro jadernou brzdnou schopnost (elektronovou brzdnou schopnost). Příslušný brzdný účinný průřez je dán součtem ztrát energie T při jednotlivých srážkách, které jsou charakterizovány diferenciálním účinným průřezem $d\sigma$. Jadernou brzdnou schopnost je pak možné vyjádřit ve tvaru [70]

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_j = N_0 \int_0^{T_{\max}} T d\sigma(E, T). \quad (13)$$

Konkrétní výpočet jaderné brzdné schopnosti je možný například podle vztahu odvozeného Nielsenem [70]

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_j = -2\pi N_0 e^{-1} Z_1 Z_2 e^2 a_B \frac{M_1}{M_1 + M_2}, \quad (14)$$

kde a_B vyjadřuje Bohrovův stínící poloměr. Výsledky, které výraz (14) poskytuje, jsou však velmi hrubé, neboť v něm není zahrnuta energie.

Při interpretaci elektronové brzdné schopnosti je nutné rozlišovat, zda se jedná o vysoké či nízké energie. Při vysokých energiích energetický atom letí v materiálu ve zionizovaném stavu, jakoby materiálem prolétalo holé jádro. Urychlený atom interaguje s elektrony atomů terčového materiálu, sráží se s nimi a ztrácí energii. Vzhledem k hmotě

elektronů jsou energetické ztráty na jednotlivou srážku malé a vychylování letícího atomu z jeho původního směru je zanedbatelné. Pro vyjádření diferenciálního účinného průřezu $d\sigma$ lze použít výraz (15), ve kterém je interagující částicí elektron s hmotností m [70].

$$d\sigma = Z_1^2 Z_2^2 e^4 \frac{M_1}{m} \frac{dT}{ET^2} \quad (15)$$

Elektronovou brzdou schopnost je pak možné vyjádřit v analogii se vztahem (13), za předpokladu, že dolní mez integrálu bude hodnota ionizační energie I . Konkrétní vztah pro výpočet elektronové brzdě schopnosti, který uvažuje excitaci elektronů pevné látky je [70]

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N_0 Z_2}{mv^2} \ln\left(\frac{2mv^2}{I_e}\right), \quad (16)$$

kde I_e je střední excitační energie a $N_0 Z_2$ vyjadřuje hustotu elektronů terčového materiálu.

Popis elektronové brzdě schopnosti při nízkých energiích vychází z jiného modelu. Uvažuje se, že elektrony atomů terčového materiálu tvoří tzv. elektronový plyn a že brzdný účinný průřez elektronové brzdě schopnosti je úměrný rychlosti energetického atomu (iontu) podle vztahu [71]

$$S_e(E) = -\frac{1}{N_0} \left(\frac{dE}{dx}\right)_e = k' E^{1/2}, \quad (17)$$

kde

$$k' = \frac{k C_R N_0}{C_E^{1/2}} \quad (18)$$

a

$$k = \xi_e \frac{0,0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}}, \quad (19)$$

Parametry ξ_e , C_R a C_E jsou dány atomovými čísly interagujících atomů Z_1 , Z_2 a jejich hmotnostmi. Jejich stanovení je možné podle níže uvedených vztahů [71].

$$C_R = 4\pi a^2 N_0 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (20)$$

$$C_E = \frac{a}{e^2} \frac{M_2}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)} \quad (21)$$

$$\xi_e = Z_1^{1/6} \quad (22)$$

2.4.3. Koncentrační profil

Na základě znalosti celkové brzdě schopnosti je možné teoreticky stanovit dosah energetických atomů R podle vztahu [70]

$$R = \int_0^E \frac{dE}{(dE/dx)_c}. \quad (23)$$

Pro technickou praxi má však význam již zmíněný promítnutý dosah R_p . Poměr promítnutého dosahu R_p a dosahu R pro atomy s hmotnostmi $M_1 > M_2$ o nízkých rychlostech, kde se uplatňují převážně jaderná brzdění, lze přibližně stanovit vztahem [70]

$$\frac{R_p}{R} = \left(1 + \frac{M_2}{3M_1}\right)^{-1}. \quad (24)$$

Rozdělení četnosti promítnutých dosahů atomů implantované příměsi v hloubce pod povrchem vzhledem k celkovému počtu atomů udává koncentrační profil. Často bývá aproximován Gaussovým rozdělením, k jehož určení stačí dva parametry střední hodnota a směrodatná odchylka. Pro jejich označení se používají různé symboly. V této práci je přijato označení ve shodě s tabulkami dosahů energetických atomů různých prvků [72], kde je pro střední hodnotu používán symbol R_p , a pro směrodatnou odchylku ΔR_p . Atomovou koncentraci příměsi $N(x)$ je možné aproximovat Gaussovým rozdělním promítnutých dosahů monoenergetických atomů implantovaných ve směru normály povrchu pevné látky (ilustruje obr. 8) podle vztahu [72]

$$N(x) = \frac{\Phi}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right]. \quad (25)$$

Pro stanovení přibližné hodnoty směrodatné odchylky při nízkých energiích urychlených atomů s hmotnostmi $M_1 > M_2$ platí vztah [117]

$$\Delta R_p \approx 0,35R_p \frac{2(M_1M_2)^{1/2}}{M_1 + M_2}. \quad (26)$$

Experimentální koncentrační profily se někdy příliš neshodují s teoreticky vypočtenými koncentračními profily, ve kterých nebývají zahrnuty vlivy sekundárních efektů. Mezi nejvýznamnější patří rozprašování materiálu substrátu a difuze implantované příměsi. Jejich vliv většinou roste s fluencí a s teplotou při implantaci. Rozprašování materiálu je teplotně nezávislé. Charakterizuje ho výtěžek rozprašování Y (tj. počet vyražených atomů materiálu substrátu na jeden dopadlý urychlený atom), který závisí především na energii, hmotnosti a úhlu dopadu energetických atomů a na hmotnosti atomů substrátu a jeho struktuře. Difuzní efekty mohou v některých případech značně ovlivnit průběh koncentrace atomů příměsi. Při iontové implantaci, která probíhá relativně za nízkých teplot, dochází při brzdných procesech ke generování velkého množství defektů krystalové struktury materiálu. Migrace vzniklých poruch pak může přispět k výrazné modifikaci koncentračního profilu.

Je možné se setkat i s jinými rozděleními s momenty do vyšších řádů například Edgeworthovým nebo Pearsonovým [72], které mohou podávat větší shodu s experimentálními daty. Nicméně nejjednodušší Gausovo rozdělení je používáno nejčastěji.

2.4.4. Radiačně stimulovaná difuze

Dosah energetických atomů je primárně dán ztrátami energie při brzdění při srážkách s atomy pevné látky. V některých případech však může být dosah nezanedbatelně ovlivněn difúzními procesy. Vliv termální difuze při implantaci iontů přichází v úvahu jen při dostatečném zvýšení teploty substrátu (v důsledku velké hustoty iontového proudu, či přídavného temperování) nebo v tepelných klínech kolizní kaskády, kde dochází k lokálnímu krátkodobému předávání velkého množství energie, která už nestačí k přemístění atomů balistickým procesem. Dosažení aktivační energie pro uplatnění termální difuze v tepelném klínu je pouze lokální a její vliv na modifikaci dosahů je podle dostupné literatury nejednoznačný [12,14,14,74,75,76,77]. Nicméně například D. E. Tsatis ve své práci [78] přijal termální difuzi v dobře rozvinutém tepelném klínu za významný efekt ovlivňující přenos hmoty při mísení atomů a zabýval se jím podrobněji. Hybnou silou difuze může být obecně gradient teploty, gradient koncentrace, gradient chemického potenciálu složek nebo vnější pole (například magnetická či elektrická). Tok difundujících atomů je makroskopicky popsán Fickovými zákony. Pro speciální jednorozměrný případ, kde je hnací silou difuze gradient koncentrace a difúzní koeficient D je nezávislý na souřadnici x , je možné změnu koncentrace difundující složky v hloubce x v čase t vyjádřit tzv. 2. Fickovým zákonem ve tvaru [79]

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2}. \quad (27)$$

Uplatňuje-li se v daném oboru teplot pouze jeden mechanismus difuze, je možné difúzní koeficient vyjádřit rovnicí [79]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (28)$$

kde D_0 je tzv. frekvenční faktor, k Boltzmannova konstanta ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), T teplota v Kelvinech a Q je aktivační energie, kterou je potřeba systému dodat, aby došlo k migraci atomů. Je několik mechanismů, kterými se může atom v mřížce pohybovat. Mezi nejvýznamnější patří cyklická záměna atomů nebo migrace bodových poruch. Zda, a který z mechanismů difuze se uplatní, bude záviset na jeho energetické náročnosti. Pro difuzi uskutečněnou migrací bodových poruch, je obecně aktivační energie Q dána energií na

vytvoření poruchy E_n^F a energií na její pohyb E_n^M . Brzdnými procesy implantovaných atomů se generuje velké množství bodových poruch krystalové mřížky, především intersticiál a vakancí. Tím je mechanismus difuze bodovými poruchami značně zvýhodněn, protože energie na jejich vytvoření odpadá a aktivační energie bude dána jen energií na jejich migraci. Z toho vyplývá, že difuze radiačními poruchami probíhá za nižších teplot (nižší dodané energie) než difuze vyvolaná pohybem poruch obecně. Difuze atomů uskutečněná pohybem bodových defektů krystalové mřížky způsobených bombardem energetických částic se nazývá radiačně stimulovaná difuze (Radiation enhanced diffusion – RED). Difuzní koeficient pro difúzi vyvolanou migrací bodových poruch je možné vyjádřit obecnou formulí [80]

$$D = a_0^2 \sum_n f_n c_n v_n, \quad (29)$$

kde n vyjadřuje druh poruchy, a_0 je mřížková konstanta, f korelační faktor, c koncentrace poruch a v frekvence přeskoků poruch. Frekvence přeskoků bodové poruchy v_n , někdy nazývaná mobilitou, je dána rovnicí [80]

$$v_n = v_0 \exp\left(-\frac{E_n^M}{kT}\right), \quad (30)$$

kde v_0 značí tzv. předexponenciální faktor a E_n^M aktivační energii příslušné poruchy n , která je v případě RED tvořena jen energií na migraci poruchy. Koncentraci radiací indukovaných intersticiál c_{II} nebo vakancí c_{IV} v ustáleném dynamickém stavu lze za předpokladu zanedbatelné koncentrace náhodně rozmístěných pastí $c_S \rightarrow 0$ přibližně stanovit podle vztahu [80]

$$c_{II} \approx c_{IV} \approx \left(\frac{K_{II,IV}}{\alpha(v_{II} + v_{IV})}\right)^{1/2}, \quad (31)$$

kde $K_{II,IV}$ značí rychlost tvorby intersticiál nebo vakancí a α množství rekombinací mezi intersticiály a vakacemi. Dosazením za příslušné proměnné do vztahu (29) je možné difuzní koeficient pro radiačně stimulovanou difúzi D_{irr} přibližně stanovit podle vztahu [80]

$$D_{irr} = a_0^2 \left(\frac{K_{II,IV}}{\alpha(v_{II} + v_{IV})}\right)^{1/2} (f_{II} v_{II} + f_{IV} v_{IV}). \quad (32)$$

Některé práce jako například [81] se zabývají studiem migrace intersticiál a vakancí generovaných radiací. Na základě experimentálního sledování rychlosti difuze, například v závislosti na teplotě při ozařování, je možné stanovit některé problematické parametry ve výrazu (32), jako K_n , α , f_n , a tedy i $c_{II,IV}$. Implantací iontů dochází k intenzivnímu generování radiačních poruch, které mohou při vysokých koncentracích vyvolat zanedbatelnou

modifikaci koncentračního profilu mechanismem RED, který se může uplatňovat i při relativně nízkých teplotách dosahovaných v průběhu iontové implantace. Řešením difuzní rovnice (27) pro případ radiačně stimulované difuze při zjednodušení, že se jedná o neohrazenou pevnou látku, a s počáteční podmínkou, že koncentrační profil je aproximován Gaussovým rozdělením je [118, 119]

$$N(x,t) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi(\Delta R_p^2 + 2D_{irr}t)}} \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2 + 4D_{irr}t}\right). \quad (33)$$

Pro případ ohraničené pevné látky, která má povrch, nabývá řešení rovnice (27) složitějšího tvaru. Redistribuce atomů radiačně stimulovanou difuzí (RED) se obecně zvyšuje s fluencí a s teplotou ozařování [75]. Bylo pozorováno, že nad určitou teplotou dochází k intenzivní rekombinaci intersticiál a vakancí a jejich koncentrace se snižují [81]. Naopak při teplotách, při kterých je omezena mobilita intersticiál a vakancí nebo při kterých nedochází k rekombinaci se při vysokých fluencích mohou vytvářet intersticiální klastry (shluky intersticiál), které jsou překážkou (pastí) pro pohyb dalších nově generovaných intersticiál [80]. Také chemický potenciál složek má významný vliv na účinek RED [76].

2.4.5. Simulace koncentračních profilů

V odborných člancích jsou publikovány různé programy, které poskytují numerické zpracování jevů probíhajících při iontové implantaci. Vycházejí z atomistického modelu tzv. dynamické simulace, kde se sleduje dráha se změnou energie při náhodných opakujících se kolizích energetického atomu s atomy substrátu. Vzhledem k tomu, že jsou počítány také trajektorie interagujících atomů substrátu, je možné pomocí dynamických simulací nejenom předpovídat distribuci četnosti (koncentrační profil) implantovaných atomů, ale i atomů substrátu přemístěných mechanismem Recoil Implantation a také vznikajících vakancí nebo intersticiál. Programy převážně využívají algoritmy metody Monte Carlo. Mezi nejznámější patří simulační počítačové programy TRIM a TRIDYN. Oba jsou ve značné míře využívány k sestavování teoretických koncentračních profilů implantovaných příměsí, které jsou korelovány s experimentálně zjištěnými [14, 82, 83]. Existují i jiné programy, většinou jsou ale obdobou programu TRIM jako například program PERST [84] nebo SASAMAL [85]. Někdy jsou do simulačních výpočtů zahrnuty i efekty, které působí v některých případech nezanedbatelnou neshodu s experimentem. Často bývá zahrnována tzv. reemise implantovaných atomů, kdy dochází k jejich unikání povrchem substrátu. Méně často se při výpočtech uvažují difuzní procesy, jejichž matematický popis je složitý a potřebné parametry pro aplikovanou kombinaci materiálů nebývají k dispozici. Někdy je naopak výsledek

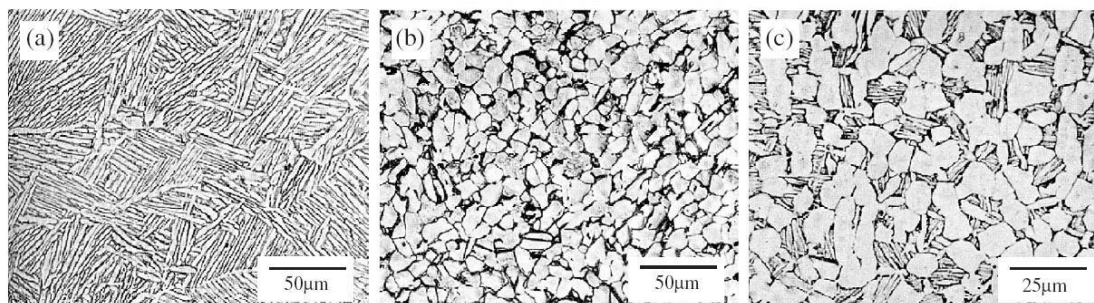
počítačové simulace používán pro odhad neznámých parametrů (například koncentrace vakancí, výtěžek rozprašování), které jsou použity k další simulaci nebo matematickému popisu. Například při studiu vývoje radiačního poškození po žíhání křemíkového substrátu byly výsledky simulace ozařování nízkenergetickými ionty programem LEACS použity pro simulaci vývoje poruch žíháním programem AMAS [86].

3. Modifikace povrchových vlastností slitiny Ti6Al4V vybranými metodami využívajícími iontové svazky

3.1. Charakteristika slitiny Ti6Al4V

Slitina Ti6Al4V je v současnosti nejpoužívanější titanovou slitinou pro biomedicínské aplikace [87]. Původně byla vyvinuta pro kosmický průmysl. Díky své unikátní kombinaci vlastností se postupně rozšířila do letečví, automobilového a chemického průmyslu, biomedicíny a dalších průmyslových oblastí. Tomu výrazně dopomohlo rozvinutí a zkvalitnění výroby, jejímž zvýšením se stal titan a jeho slitiny dostupným konstrukčním materiálem.

Vlastnosti Ti slitin se odvíjejí od jejich chemického složení, struktury a termomechanického zpracování. Struktura slitiny Ti6Al4V je smíšená, obsahuje obě alotropické formy titanu α i β . Nízkoteplotní fáze α má hexagonální krystalovou strukturu, zatímco β fáze, která se vyskytuje nad tranzitní teplotou, má strukturu kubickou tělesně středěnou. Tranzitní teplota fázové přeměny je pro čistý titan 883 °C. Její hodnota se mění v závislosti na typu a množství příměsí. Prvky jako Al, O, N zvyšují tranzitní teplotu, čímž stabilizují α fázi, a proto se nazývají α stabilizátory. Naopak β stabilizátory snižují teplotu transformace. Jsou jimi například V, Nb, Ta. Od obsahu jednotlivých fází se odvíjí základní dělení Ti slitin. Slitiny legované pouze α stabilizátory, které mají pouze α fázi se označují jako α slitiny. S malým obsahem β stabilizátorů (1 - 2) % je ve struktuře obsažena také β fáze (5 - 10) %. Takové slitiny se označují jako pseudo α slitiny. S vyšším obsahem β stabilizátorů a s obsahem (10-30) % β fáze se slitiny označují $\alpha + \beta$. Jestě vyšší obsah β stabilizujících prvků může vést například v důsledku rychlého ochlazování ke stabilizaci ještě vyššího podílu β fáze. U takových slitin se používá označení metastabilní β slitiny, jejichž struktura se procesem stárnutí může změnit na $\alpha + \beta$. [87]



Obr. 11: Tři různé mikrostruktury slitiny Ti6Al4V; (a) lamelární, (b) rovnoosá, (c) bimodální [88]

Ti6Al4V je titanová slitina $\alpha + \beta$. Její mikrostruktura může být podstatně ovlivněna tepelným zpracováním. Kontrolou teploty žhání, rychlosti ochlazování a teploty stárnutí je

možné dosáhnout lamelové, rovnoosé a bimodální struktury, které jsou na obr. 11. Rovnoosá struktura poskytuje vysokou pevnost a tvárnost, ale relativně nízkou lomovou houževnatost. Dobrou lomovou houževnatost má struktura lamelová, její pevnost a tvárnost je však horší. Nejvyšší vysokocyklovou únavovou pevnost vykazuje bimodální struktura, kterou následuje struktura rovnoosá a nejhorší únavovou pevnost má struktura lamelová. Zvýšení únavové pevnosti může být dosaženo zjemněním zrna. Kromě tepelného zpracování je možné mechanické vlastnosti Ti slitiny výrazněji modifikovat například plastickou deformací. Její vliv byl prokázán především na pevnost. [88]

Titanové slitiny mají obecně vysokou pevnost a nízkou měrnou hmotnost, což je činí atraktivní pro konstrukční aplikace zejména v letectví a automobilovém průmyslu. Jejich pevnost je pro některé aplikace dostačující i při zvýšených teplotách, proto se užívají i pro výrobu součástí motorů a turbín. Kromě toho mají velice dobrou korózní odolnost [89]. Ta je dána především tenkou vrstvou (několik nanometrů) chemicky stálého oxidu titanu, která se v oxidickém prostředí okamžitě vytváří na povrchu v důsledku silné afinity titanu ke kyslíku. Tato tenká vrstvička s dobrou adhezí poskytuje výbornou ochranu proti korozi i v některých agresivních prostředích jakým jsou například chloridové roztoky. Kromě již zmíněných vlastností má slitina Ti6Al4V relativně nízký modul pružnosti a dobrou odolnost proti vysokocyklové únavě. V lidském těle se slitina chová neutrálně a díky tomu se stala používaným materiálem také v lékařství [90]. Vyrábějí se z ní například kostní implantáty (zubní, kloubní), různé dlahy nebo šrouby. V kluzném kontaktu však slitina Ti6Al4V vykazuje vyšší tření a opotřebení, což má podstatný vliv na životnost součástí [91]. Kromě toho by mohly produkty opotřebení v lékařských aplikacích způsobit nežádoucí reakce těla [87]. Aplikováním vhodné povrchové úpravy je možné zlepšit špatné tribologické vlastnosti a dosáhnout tak zvýšení životnosti součástí. Velmi slibnou povrchovou úpravou by mohlo být vytvrzení povrchu nebo nanesení kluzného povlaku na bázi uhlíku. Povlak by mohl ještě zvýšit korózní odolnost a zamezit případnému šíření iontů vanadu a hliníku, které jsou v souvislosti s toxicitou a zdravotní závadností nebezpečné. Metody využívající iontové a elektronové svazky by mohly nabízet účinnou a efektivní alternativu modifikace povrchových vlastností této slitiny.

3.2. Modifikace povrchových vlastností iontovou implantací a metodou IBM

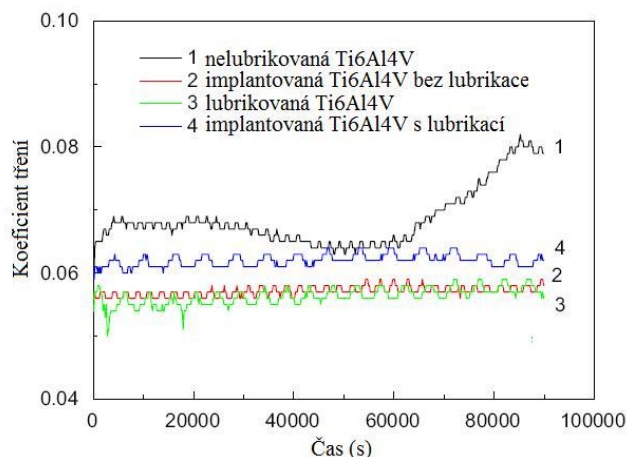
Implantace iontů do kovových materiálů je velmi perspektivní technika, jejíž výzkum se provádí již řadu let. Předmětem zájmu nepolovodičové implantace jsou především tribologické aplikace, ve kterých je primárním problémem opotřebení součástí při plánované životnosti. V posledních několika letech roste množství výzkumných prací zabývajících se modifikací materiálů, které se využívají také v biomedicíně. Jak již bylo zmiňováno, metodou iontové implantace a IBM dochází k modifikaci povrchových vlastností materiálu. Nevzniká žádný povlak, jen úzká oblast při povrchu s gradientní změnou vlastností. Nehrozí tak delaminace, která je fatální pro životnost součástí s povlakem v tribologickém kontaktu. V případě biologického prostředí by mohlo při defektu povlaku navíc docházet k rozptýlení jeho částic a v důsledku toho k nežádoucím reakcím těla. To činí iontovou implantaci a metodu IBM, i přes jejich některé nevýhody (malá tloušťka modifikované vrstvy, finanční náročnost), atraktivní pro tribologické aplikace s využitím také v biomedicíně. Jako přímé uplatnění v oblasti biomedicíny se nabízí změna textury povrchu pro lepší biointegraci implantátů nebo úprava funkční části povrchu kloubních náhrad pro snížení opotřebení. Materiály, které se používají v biomedicíně, musejí splňovat řadu přísných kritérií plynoucích z biologické povahy prostředí, ve kterém mají být nasazeny. Proto možnost zavedení jakéhokoli prvku do materiálu, nízká teplota procesu, lokální modifikace nebo modifikace bez chemických změn (radiačním poškozením mřížky) jsou další výhody, které činí iontovou implantaci vhodnou pro aplikace v lékařství. Charakteristickou zvláštností většiny kovů je jejich schopnost reagovat s implantovanými atomy a vytvářet tak v povrchových vrstvách nové sloučeniny. Intenzivní studium iontové implantace do kovů v minulosti prokázalo nově vytvořené fáze, přesycené tuhé roztoky, nebo povrchové vrstvy se silným radiačním poškozením a v důsledku toho s velkým vnitřním pnutím [1]. Výzkum implantace energetických atomů do kovů v oblasti biomedicíny se v současné době zaměřuje především na materiály používané pro kloubní implantáty. Nejpoužívanějšími jsou nerezová ocel AISI 316L, Co-Cr-Mo slitiny a Ti slitiny [1]. O titanu a jeho slitinách, zvláště o slitině Ti6Al4V, která se používá, jak ve strojírenství, tak v lékařství, bude v souvislosti s iontovou implantací a metodou IBM pojednáno v následujících odstavcích.

Špatným tribologickým vlastnostem Ti slitin je věnována velká pozornost řady výzkumných pracovišť po celém světě [6, 92, 93, 94, 95]. Provádí se implantace atomů různých prvků jako například C, Nb, Sn, Ag, Al, O nebo N. Sledují se především

mikrostrukturální změny v povrchových vrstvách vyvolané modifikací chemického složení a změny mechanických a tribologických vlastností především v důsledku tvorby nových sloučenin. Často jsou měřeny tvrdost, koeficient tření či míra opotřebení. Intenzivní výzkum implantace iontů do Ti slitin byl prováděn již v devadesátých letech 20. století. Například práce F. Alonsona [96] nebo Y. Itoha [97] z tohoto období jsou převážně zaměřeny na vyšetřování tribologických vlastností slitiny Ti6Al4V modifikované vybranými energetickými atomy. F. Alonso a kol. [96] implantovali do zmíněné slitiny ionty dusíku, uhlíku a kyslíku s různými energiemi (od 50 do 180) keV a s různými fluencemi (od $7,1 \cdot 10^{16}$ do $4 \cdot 10^{17}$) cm^{-2} při blíže nespecifikovaných teplotách pod 500 °C. U všech modifikovaných vzorků byl pozorován více jak stoprocentní nárůst tvrdosti, vysvětlovaný tvorbou karbidů a oxidů titanu na základě analýzy XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy – rentgenová fotoelektronová spektroskopie). Dále se prokázalo snížení koeficientu tření z hodnoty cca 0,11 pro nemodifikovaný povrch na hodnotu přibližně 0,05 v lubrikovaném prostředí, přičemž hodnoty koeficientu tření se po fázi záběhu příliš nelišily v závislosti na použitém druhu energetických atomů. Testy tření byly prováděny na zařízení pin-on-disc při aplikovaném zatížení 106,8 N v lubrikovaném prostředí hovězího séra. Protikus byl z UHMWPE o délce 25 mm a poloměrem 3 mm. Opotřebení bylo stanoveno na základě objemu stopy vzniklé po testu tření za sucha na zařízení ball-on-disc (pin-on-disc). V tomto případě stanovení opotřebení byl použitý protikus hliníková kulička o průměru 5 mm a aplikované zatížení bylo 2,38 N. Test sice prokázal poměrně výrazné snížení opotřebení oproti neupraveným vzorkům, nicméně nebylo nezanedbatelné vzhledem k provedenému počtu cyklů resp. době trvání testu. V práci X. T. Zu a kol. [93] byla zkoumána implantace energetických atomů Nb^+ do slitiny Ti-Al-Zr vyvinuté v Číně. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy – rentgenová fotoelektronová spektroskopie) analýza prokázala, že implantace atomů Nb^+ o energii 108 keV a fluencích ($8 \cdot 10^{16}$ a $4 \cdot 10^{17}$) cm^{-2} vede převážně k tvorbě metalického Nb a v oblastech s větší koncentrací Nb k intermetalickým sloučeninám NbTi_4 . Při povrchu byly detekovány i četné stavy odpovídající ve větší míře oxidickým sloučeninám jako jsou TiO , TiO_2 a Ti_2O_3 . To mohlo být způsobeno vyšším tlakem při procesu $7 \cdot 10^{-4}$ Pa, kdy titan, známý svou afinitou k většině prvků, na sebe vázal atomy zbytkové atmosféry. Při vyšší použité fluenci bylo pozorováno čtyřnásobné zlepšení koeficientu tření oproti neimplantovaným vzorkům. To je spojováno s tvorbou NbTi_4 . Testování bylo prováděno za sucha na tribometru pin-on-disc. Byla použita kulička z tvrzené oceli o průměru 3,5 mm a zatížení bylo 6 N.

Velmi rozšířená je implantace dusíku, která vede k tvorbě tvrdých nitridů v povrchových vrstvách Ti slitin [6, 92, 94, 95]. Firouzi-Arani a kol. se ve své práci [95]

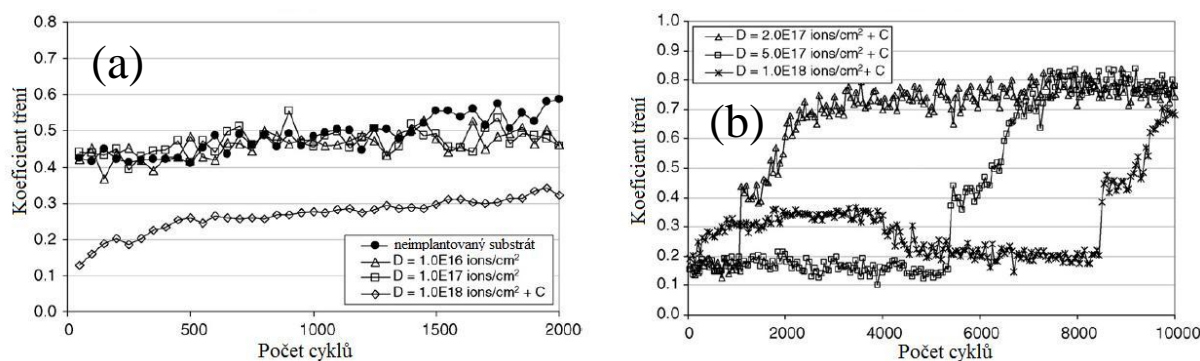
podrobně zabývali substechiometrickou tvorbou nitridů v titanu (TiN_x) během iontové implantace dusíku v závislosti na teplotě substrátu. Byla prokázána přítomnost různých nitridů titanu (TiN , Ti_2N , $\text{TiN}_{0,26}$, $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$). Podobné zkoumání prováděli i Y. Z. Liu a kol. na slitině Ti-Al-V [6]. Byla provedena implantace dusíkových atomů s energií 60 keV o různé fluenci (od $1 \cdot 10^{16}$ do $6 \cdot 10^{17}$) cm^{-2} při teplotě do 140 °C a byl sledován vliv tvořících se nitridů titanu na elektrochemické chování Ti slitiny. S tvorbou nitridů není spojována jen zvýšená elektrochemická odolnost Ti slitin, ale také nárůst nanotvrdosti a snížení koeficientu tření, což jsou parametry, které velmi ovlivňují tribologické chování. V tomto ohledu je vynakládáno značné úsilí, o čemž svědčí řada prováděných náročných experimentů. Například práce Y. Itoha a kol. [97] se zabývá detailním vyšetřováním koeficientu tření a opotřebení slitiny Ti6Al4V modifikované ionty dusíku o energii 200 keV a fluencích (od $2,5 \cdot 10^{16}$ do $5 \cdot 10^{17}$) cm^{-2} . Byly pozorovány změny v zastoupení přítomných fází $\text{TiN}_{0,3}$, Ti_2N , TiN v závislosti na koncentraci dusíku resp. fluence. Tyto změny jsou spojovány s lišícím se tribologickým chováním. U všech implantovaných vzorků byl pozorován pokles koeficientu tření oproti nemodifikovanému vzorku. Vůbec nejnižší hodnota (cca 0,05 představující cca desetinásobné snížení koeficientu tření) však byla naměřena u vzorku se střední aplikovanou fluencí $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} , a nikoli s nejvyšší fluencí, jak by se dalo předpokládat. Tyto výsledky byly obdrženy za podmínek lubrikace olejem na zařízení ball-on-disc při konstantním zatížení 460 mN s kuličkou o průměru 5 mm z oceli ASTM 52100. Y. Luo a S. Ge implantovali atomy dusíku s energií 40 keV a fluencí $2,1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} do vzorků z téže slitiny Ti6Al4V [94]. Pravděpodobně větší množství TiN indikované XPS analýzou v modifikované vrstvě má za následek dvacetiprocentní nárůst nanotvrdosti z 6,4 GPa na 7,7 GPa při aplikovaném zatížení 2 mN. Byl pozorován nárůst koeficientu tření implantovaných vzorků v hovězím séru oproti suchému tření. Naopak opačný trend vykazovaly neimplantované vzorky, kdy při lubrikaci dosahovaly hodnoty koeficientu tření vůbec nejnižší hodnoty, jak je vidět na obr. 12. Koeficient tření byl zjišťován na zařízení pin-on-disc, kde kulička z Si_3N_4 měla průměr 4 mm a aplikované zatížení bylo 49,6 N.



Obr. 12: Průběhy koeficientu tření nemodifikované a modifikované slitiny Ti6Al4V za podmínek suchého tření nebo s lubrikací v hovězím séru [94]

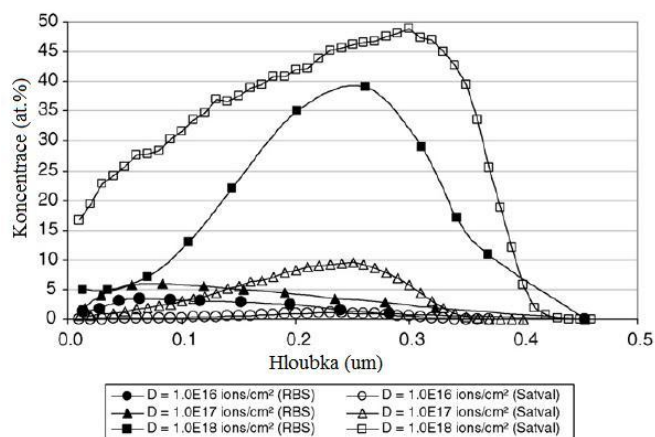
Autoři se domnívají, že vlivem implantace došlo ke zvýšení smáčivosti povrchu. Tím se zvětšila adheze ulpívajících proteinů, což mohlo mít za následek zvýšení třecí síly. Tento jev by mohl být prospěšný. Zvýšení adheze tělesné tekutiny by mohlo prostřednictvím lubrikačního účinku snížit opotřebení. Jak pro případ suchého tření, tak i při tření s lubrikantem bylo prokázáno, že implantace atomů dusíku vedla ke snížení opotřebení. Zajímavé výsledky podávají G. Dearnaley a kol. ve své studii [98], kde pro věrohodné stanovení velikosti opotřebení byla použita metoda aktivace tenké vrstvy (TLA – Thin Layer Activation). Do dvou odlišných materiálů běžně používaných pro kloubní implantáty (Ti6Al4V a Co-Cr-Mo slitina) byly metodou iontové implantace a IBM zaváděny různé prvky. Vzorky byly vystaveny tribologickému kontaktu s protikusem z UHMWPE za přítomnosti lubrikantu, který představovala buď destilovaná voda, nebo hovězí sérum a byla sledována míra jejich opotřebení. Do Ti slitiny Ti6Al4V byly metodou IBM implantovány atomy Sn a Ag o fluenci $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ nanesením 40 nm tlusté vrstvy a bombardem ionty Ar^+ o energii 400 keV. Radiačně stimulovaná difuze (RED) zde byla ještě posílena zvýšením teploty během procesu na 500 °C. Atomy dusíku, kyslíku, bária a jodu byly zaváděny iontovou implantací. Jejich energie se pohybovala mezi (50 a 200) keV a fluence byla $(2-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Uvádí se, že většina implantovaných prvků neměla větší vliv na snížení opotřebení. Dobré výsledky vykazovaly jen vzorky implantované dusíkem a kyslíkem, u kterých bylo snížení opotřebení v obou lubrikantech přibližně o dva řády, a v případě implantace kyslíku klesl koeficient tření na extrémně nízkou hodnotu 0,005. Podobné snížení opotřebení bylo pozorováno v destilované vodě také u vzorků upravených IBM cínu. V prostředí hovězího séra byla ale rychlost opotřebení velmi vysoká, což je přisuzováno vázání cínu na chloridové ionty. Zvýšení odolnosti proti opotřebení Ti slitin implantováním

atomů kyslíku a dusíku je přisuzováno tvorbě tvrdých sloučen TiO_x a TiN_x v povrchových vrstvách a jejich vysoké chemické stabilitě v agresivním prostředí. Poměrně ucelené výsledky publikovali také P. Budzynski, A. A. Yuossef a J. Sielanko ve svém článku [99], kde modifikovali vzorky ze slitiny Ti6Al4V ionty dusíku o energii 120 keV a fluencích ($1 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$ a $1 \cdot 10^{18}$) cm^{-2} . Zabývali se především rozdíly plynoucími z absence / přítomnosti olejových par, které kontaminují povrch vzorku při nevyfrazování separátoru olejových par z difuzní vývěvy. Autoři se domnívají, že při kontaminaci zbytkové atmosféry olejovými parami dochází mechanismem Recoil Implantation (Recoil Mixing) k začleňování atomů uhlíku do povrchových vrstev. Proto provedli iontovou implantaci také bez vymrazování lapače olejových par s fluencemi dusíkových iontů ($2 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17}$, $1 \cdot 10^{18}$) cm^{-2} s jinak stejnými podmínkami. Třecí testy ukázaly výrazný rozdíl v hodnotách koeficientu tření mezi vzorky implantovanými s nebo bez vymrazování lapače olejových par. U vzorků, které byly modifikovány v atmosféře kontaminované zbytkovými olejovými parami, byl koeficient tření znatelně nižší, jak je zřejmé z obr. 13. Testy tření byly prováděny za sucha na zařízení pin-on-disc při blíže nespecifikovaném zatížení. Kulička byla vyrobena z ložiskové oceli o průměru 2 mm.



Obr. 13: Průběh koeficientu tření vzorků implantovaných v nekontaminované atmosféře – (a) a v atmosféře kontaminované olejovými parami – (b) [99]

Experimentální koncentrační profil implantovaných dusíkových atomů pořízený metodou RBS byl korelován s profilem ze simulačního programu SATVAL. Nesrovnalosti koncentračních profilů patrné z obr. 14 autoři vysvětlují difuzí dusíkových atomů k povrchu mechanismem RED.



Obr. 14: Porovnání experimentálních koncentračních profilů dusíku pořízených metodou RBS (plné obrazce) a teoretických koncentračních profilů ze sumulačního programu SATVAL (prázdné obrazce) [99]

Byla provedena také analýza fázového složení metodou XRD (X-ray diffraction), která poukazuje na přítomnost fáze TiN, a u vzorků s nejvyšší aplikovanou fluencí se projevila fáze Ti_2N a rozšířený pík prisuzovaný fázi Ti(C, N).

Z výše uvedeného je patrné, že výzkum modifikace povrchových vlastností slitiny Ti6Al4V implantací energetických atomů dusíku probíhá již řadu let. Bylo provedeno mnoho náročných experimentů, které přináší cenné informace o mechanických, tribologických, korozních, fyzikálních a chemických charakteristikách modifikovaných povrchů. Vzhledem k šíři problematiky modifikace vlastností iontovou implantací jsou publikované výsledky úzce spjaty s podmínkami, za kterých byly experimenty prováděny. Je zřejmé, že implantací atomů dusíku dochází při vyšších fluencích ke vzniku chemických sloučenin především s titanem. Informace o tloušťce modifikované vrstvy, která se odvíjí především od energie urychlených atomů, může podávat koncentrační profil. Ten však nebývá standardně vyšetřován spolu s tribologickými vlastnostmi. Právě koncentrace atomů dusíku a její průběh vypovídá o fyzikálních aspektech změny souboru vlastností povrchových vrstev slitiny.

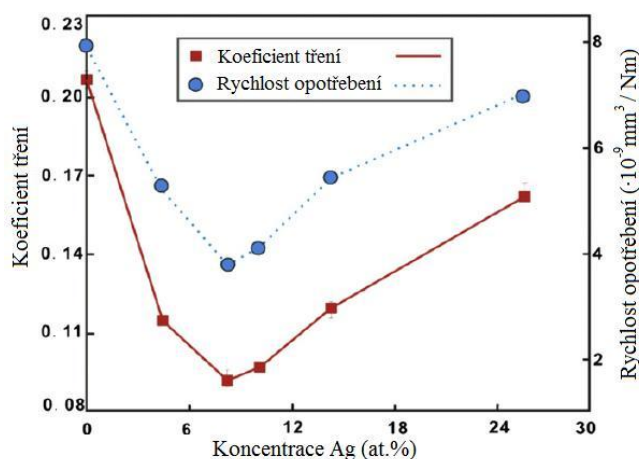
3.3. Modifikace povrchu metodou IBAD

V technické praxi se běžně užívá povlakování ke zlepšení povrchových vlastností materiálů. Někdy jsou vlastnosti povlaku zcela odlišné od vlastností substrátu, kterému jsou pak v podstatě propůjčeny. Titan a jeho slitiny jsou známy svou nepříliš dobrou odolností proti opotřebením. Nevyhovující tribologické vlastnosti Ti slitin lze zlepšit například nanesením kluzného povlaku. Velice vhodné se jeví pro tyto účely povlaky na bázi uhlíku. Přestože se uhlíkové vrstvy amorfni struktury, někdy označované jako DLC (Diamond Like Carbon), intenzivně studují již řadu let, stále jsou v popředí zájmu. Vděčí za to zřejmě variabilitě svých

vlastností, které jsou závislé na metodě resp. na parametrech, za kterých jsou připravovány. Vyrábějí se různými technikami. Často používanými jsou metody PACVD, magnetonové naprašování nebo IBAD. Velkou předností metody IBAD je dobré řízení a kontrolování celého procesu povlakování, což může být zvláště výhodné při přípravě těchto vrstev [65]. V současnosti, jak ukazují četné publikace z poslední doby, probíhá intenzivní výzkum tenkých vrstev na bázi uhlíku připravovaných touto metodou. Studuje se především vliv depozičních parametrů na vlastnosti povlaku. Dopadem urychlených atomů s vhodnou energií může být vyvolána změna vazebné konfigurace uhlíkových atomů z sp^2 na sp^3 . Právě poměr sp^3/sp^2 je významným fyzikálním pojítkem mezi depozičními parametry (především energií bombardujících atomů) a vlastnostmi uhlíkových filmů. Sp^3 vazebné konfigurace vedou k pevným kovalentním vazbám, které se vyskytují například v diamantu. Zatímco konfigurace sp^2 dávají vrstvám grafitický charakter. V závislosti na poměru sp^3/sp^2 vykazují povlaky na bázi uhlíku různé hodnoty mechanických a tribologických charakteristik jak dokumentuje například S. Wei ve své práci [64]. Díky své grafitické povaze mají uhlíkové vrstvy obecně nízký koeficient tření. Kromě toho jejich tvrdost může nabývat i značně vysokých hodnot při vysokém obsahu sp^3 vazebných stavů. Tyto vlastnosti podněcují k tomu, aby byly povlaky na bázi uhlíku využívány také v tribologických aplikacích. Dosažení kvalitně adhezující amorfní uhlíkové vrstvy o dostatečné tloušťce s nízkým koeficientem tření a vysokou tvrdostí je však obtížné. Bombard energetických atomů se jeví jako nezbytný při přípravě těchto povlaků. Jeho působením se zároveň do povlaku vnáší tlaková pnutí, která mohou ovlivnit jeho adhezi. Zbytková pnutí typická pro amorfní uhlíkové povlaky způsobují při vysokých hodnotách jejich delaminaci. Tímto klíčovým problémem se stále zabývá řada výzkumných týmů po celém světě. Je několik konceptů, jak řešit problémy s adhezí amorfních uhlíkových vrstev, každý ale do určité míry ovlivňuje jejich vlastnosti. Pouhou změnou depozičních parametrů je možné dosahovat spíše změny vlastností bez výraznější redukce pnutí. Například aby M. C. Salvadori a kol. [100] zachovali požadované vlastnosti při daném nastavení parametrů, použil ke zvýšení adheze uhlíkových filmů připravovaných metodou FCVA (Filtered Cathodic Vacuum Arc) změnu depozičních parametrů (zvýšil energii uhlíkových atomů) jen v počáteční fázi. U povlaku deponovaného se zvýšenou energií uhlíkových atomů v počáteční fázi nebyla pozorována delaminace při tloušťce 670 nm, zatímco bez tohoto opatření se projevila již při tloušťce 150 nm. Zvýšení adheze autoři přisuzují gradientnímu přechodu povlak substrát v důsledku mísení atomů povlaku a substrátu mechanismem IBM. Mísení atomů povlaku s atomy substrátu na rozhraní je typické pro povlaky připravované metodou IBAD. Detailněji se zvýšením adheze uhlíkových filmů v důsledku mísení atomů na rozhraní

metodou IBAD zabýval Y. Funada v práci [101]. Přesným operativním řízením depozičních parametrů u této metody je možné účinně ovlivňovat jak šířku oblasti mísení, tak řídit koncentraci mísených atomů (gradientní přechod povlak/substrát) a také vlastnosti uhlíkových vrstev. Mísení atomů na rozhraní může přispívat ke zvýšení adheze povlaků. Toto zvýšení však nemusí být na takové úrovni, aby mohl povlak bezpečně plnit svou funkci bez hrozby lokální delaminace. Proto je snaha kombinovat efekt mísení s jinými koncepty posílení adheze povlaků na bázi uhlíku připravovaných metodou IBAD. Jedním z nejjednodušších je začlenění podvrstvy (tranzitní přechodové vrstvy) mezi funkčním povlakem a substrátem. V minulosti byly zkoumány různé materiály tranzitních vrstev například Al, Cr, W, Ti, Si a jejich sloučenin. Například S. Wei a kol. [66] použili při depozici kluzného povlaku na bázi uhlíku o tloušťce 150 nm metodou IBAD tranzitní vrstvu TiN s tloušťkou 20 nm na substrát, který představovaly drátky z korozivzdorné oceli. Velmi zajímavým přístupem jak snížit vnitřní pnutí amorfních uhlíkových povlaků je přidání vhodného prvku do uhlíkové matrice. Tato alternativa může ve svém důsledku posílit adhezi, ale také do značné míry ovlivnit vlastnosti vrstev. Pro nanokompozitní povlaky, do jejichž amorfni uhlíkové matrice se přidávají kovové prvky, se často užívá termín Me - DLC (Metal - containing DLC). Přidávání kovů jako Cr, W, Ti a dalších při depozici uhlíkových filmů vede k tvorbě tvrdých a křehkých karbidů. Jejich přítomnost může mít různé účinky na vlastnosti vrstev (zvýšení/snížení tvrdosti, koeficientu tření, lomové houževnatosti, drsnosti povrchu aj.) v závislosti na druhu a koncentraci kovu, ale také na podmínkách depozice a na depozičních parametrech. P. V. Bharathy a kol. [102] se zabývali studiem závislosti chemického složení především na mechanické a tribologické vlastnosti nanokompozitního uhlíkového povlaku s příměsí wolframu (W - DLC). Povlak o tloušťce 130 nm byl připravován na křemíkových substrátech depozicí urychlených atomů o energii 30 eV ze směsi metanu (CH₄) a argonu (Ar) v poměru 1 : 1 za současného dopování wolframem naprašováním. Bylo připraveno několik vzorků s povlaky s odstupňovanou koncentrací wolframu (od 0 do 13,7) at. %, která byla analyzována metodou XPS. Tvrdost vyšetřovaná triboindentorem Hysitron se zvyšovala se snižující se koncentrací W a vůbec nejvyšší hodnotu tvrdosti vykazoval povlak neobsahující W. Naopak nejlepší kluzné vlastnosti vykazoval povlak s nejvyšším obsahem W. Autoři uvádějí, že vyšší podíl W vedl k jeho četným reakcím s uhlíkem a vzniku globulárních karbidů, které mohly být v důsledku vyšší koncentrace rovnoměrněji rozptýleny v uhlíkové matrici. To mohlo zároveň vyvolat snížení tvrdosti a koeficientu tření, protože bylo pozorováno, že s vyšší koncentrací W rostl podíl sp² vazebných stavů uhlíkových atomů. Kromě karbidotvorných kovů budí zájem i měkké tažné kovy jako Au nebo Ag. Jejich

přidáváním do amorfni uhlíkové matrice se namísto tvrdých povlaků, které mají obecně problémy s křehkým porušením a delaminací, očekávají povlaky měkčí, tvárné s vynikajícími kluznými vlastnostmi a vysokou lomovou houževnatostí. X. Yu a kol. se ve své práci [65] zabývali vlivem koncentrace Ag na tribologické vlastnosti nanokompozitního povlaku Ag - DLC připraveného metodou IBAD. Na substrát z oceli AISI 440 byla nanášena naprašováním 200 nm tlustá Ag podvrstva, na kterou byla následně vytvořena konečná vrstva o tloušťce 800 nm simultánně naprašováním atomů Ag a C a bombardováním atomy Ar o energii 80 eV. Bylo vytvořeno několik povlaků s různou koncentrací Ag (od 0 do 25,8) at. %, která byla analyzována metodou XPS. Tribologické testy byly prováděny za atmosférických podmínek na zařízení ball-on-disc při normálovém zatížení 5N, kde protikusem byla kulička z oceli 9Cr18 s blíže nespecifikovaným rozměrem. Koeficient tření stejně jako rychlost opotřebení, se výrazně měnily v závislosti na koncentraci Ag, jak je patrné z obr. 15. Testy ukázaly, že nejnižší koeficient tření a rychlost opotřebení vykazoval uhlíkový povlak s obsahem 8,3 at. % Ag.



Obr. 15: Závislost koeficientu tření a rychlosti opotřebení na koncentraci Ag příměsi v amorfni uhlíkovém povlaku připraveném metodou IBAD [65]

Vedle metalických prvků jsou do uhlíkových filmů cíleně přidávány i jiné nekovové příměsi. Zvláštní pozornost již v minulosti byla věnována především dusíku. A. Y. Liu a M. L. Cohen [103] navrhli na základě teoretického modelu syntetický materiál $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ s tvrdostí vyšší než diamant. Přes velké snahy vědeckých pracovníků se nepodařilo experimentálně potvrdit teoretické předpoklady. Dusík může mít jednoduchou, dvojitou nebo trojitou kovalentní vazbu a tudíž může vytvářet různé vazebné struktury s atomy uhlíku. To podle S. Neuvilleho a A. Matthewse [45] vysvětluje proč amorfni uhlíkové filmy s příměsí dusíku a-CN_x (někdy označované jen CN_x) mohou a obecně obsahují mnoho sp² vazebných stavů, což dává tomuto materiálu spíše grafitický charakter. Účinky dusíkové příměsi na kvalitu uhlíkových vrstev

jsou obecně různé. U grafitických uhlíkových povlaků má přidávání dusíku spíše pozitivní vliv ve smyslu zvýšení tvrdosti nebo elasticity, zatímco u kvalitnějších tvrdých uhlíkových povlaků tomu bývá naopak. Y. Funada a kol. [47] detailně zkoumali tvrdost uhlíkových povlaků bez a s příměsí dusíku připravených metodou IBAD. Povlaky byly napařeny elektronovým svazkem a ozařovány buď argonovými, nebo dusíkovými atomy při napětí 20 kV. Kromě stanovení a porovnání tvrdosti povlaků autoři také zkoumali vliv substrátu. Za tímto účelem byly použity substrátové materiály karbid wolframu (WC) a rychlořezná ocel (HSS). Na oba substráty byl vždy nanesen shodný povlak. Tvrdost byla získána vyhodnocením průběhu indentační křivky při měření na ultramikrotvrdoměru DUH50, Shimazu Co. Ltd. s použitím indentačního tělíska Vickersova typu s poloměrem hrotu 50 nm. Bylo zjištěno, že tvrdost uhlíkového povlaku byla implantací dusíkových atomů nezanedbatelně zvýšena oproti povlaku ozařovaného Ar atomy za jinak stejných podmínek. Kromě toho byl u povlaku ozařovaného Ar atomy, tedy bez příměsí dusíku, pozorován zvláštní vliv substrátu. U měkčího substrátu byla zjištěna vyšší tvrdost povlaku. Toto nečekané zvýšení autoři vysvětlují jako důsledek rozsáhlého mísení rozhraní povlak/substrát a zároveň předpovídají vyšší adhezi tohoto povlaku. Tato svá tvrzení nemají podložena výsledky adekvátních analýz jako například koncentračním profilem chemického složení nebo testem přilnavosti povlaku. S. Wei a kol. [64] studovali vliv energie dusíkových iontů na vybrané vlastnosti uhlíkových vrstev. Technikou simultánního IBADu při teplotě okolo 25 °C byly napařovány na Si destičky atomy uhlíku Ar ionty a současně byl vznikající povlak bombardován dusíkovými atomy urychlenými na energie (300, 600, 800 a 1000) eV. Na základě analýzy XPS byl stanoven poměr sp^3 / sp^2 a koncentrace dusíku vyjádřená poměrem N/C. Bylo pozorováno, že s rostoucí energií se snižoval poměr sp^3/sp^2 , koncentrace dusíku, i tvrdost uhlíkových vrstev, naopak drsnost povrchu rostla. O tom, že CN_x povlaky mohou mít určitý aplikační potenciál, svědčí například práce [66], kde byl tento kluzný povlak navržen pro snížení ortodontického tření komponent zubních rovnátek. Jak je patrné z uvedených prací do amorfních uhlíkových filmů se dusíková příměs obvykle implantuje sekvenčně nebo simultánně. To s sebou přináší velkou míru kreativity při jejich přípravě. C. G. Fountzoulas a kol. [104] studovali vliv dusíku na vlastnosti uhlíkového povlaku s příměsí křemíku (Si - DLC). Křemík se již v minulosti osvědčil jako material podvrstvy ke zlepšení adheze. Amorfní uhlíkový povlak s příměsí křemíku (Si - DLC) byl na substrát z hliníkové slitiny vytvářen kondenzací olejových par a par křemíkového prekurzoru za současného bombardování Ar atomy s energií 40 keV. Následně byla provedena iontová implantace dusíkových atomů o energii 80 keV a fluencích ($3 \cdot 10^{15}$, $3 \cdot 10^{16}$ a $3 \cdot 10^{17}$) cm^{-2} . Tribologické

testy se prováděly bez lubrikantu na zařízení ball-on-disc při zatížení 0,5 N. Použitým protikusem byla kulička z chromové oceli AISI 52100 o průměru 12,7 mm. Vytvořené povlaky měly průměrnou tvrdost 10 GPa a tloušťku 1000 nm. Bylo zjištěno, že se zvyšující se fluencí dusíkových atomů se zvyšoval koeficient tření, zatímco míra opotřebení klesala. Koeficient tření mohl být ovlivněn drsností povrchu, která byla větší u vzorků s vyšší fluencí. Hloubka penetrace dusíkových atomů byla odhadována maximálně na 250 nm na základě TRIM simulace, přestože to experimentální koncentrační profil vyšetřovaný metodou RBS nepotvrdil. Uhlík a dusík vytvářejí při vhodných podmínkách s různými prvky (např. B, Si) tvrdé sloučeniny v podobě karbidů a nitridů. To vede k výzkumu vícekomponentních filmů, které by mohly vzhledem k jejich složité struktuře a vyššímu podílu kovalentně vázaných sloučenin poskytovat ochranu proti opotřebení a oxidaci i za zvýšených teplot. Zajímavé výsledky přináší práce V. M. Vishnyakova a kol. [105], ve které se zabývali studiem vlastností dosud málo známých karbonitridových povlaků obsahujících bór a křemík. Tento vícekomponentní povlak byl nanášen metodou IBAD na substráty z korozivzdorné oceli SS304, skla a křemíku. Depozice probíhala za pokojové nebo za zvýšené (450 °C) teploty simultánně napařováním C, B a Si z kombinovaného terče Ar atomy s energií 1,25 keV a současným bombardem N atomů urychlených na energii 300 eV. Tloušťka nanesených vrstev se pohybovala mezi 1500 nm a 2500 nm. Tribologické testy byly prováděny na zařízení pin-on-disc. Použitým protikusem byla hliníková kulička o průměru 6 mm a aplikované zatížení bylo 5 N. Nanesené povlaky měly velmi malou drsnost povrchu především na křemíkových substrátech, která se prakticky nelišila od drsnosti substrátu. Zjištěný koeficient tření byl nízký okolo 0,3. Prezentované výsledky neposkytují dostatečný obraz o vlivu složení a depozičních parametrů na vlastnosti těchto vrstev, jako například na tvrdost, která se pohybovala mezi (20 a 30) GPa. Autoři uvádějí, že povlaky vykazovaly dobrou adhezi k substrátům a byly velmi stabilní. Obecně známá slabá adheze tvrdých povlaků kubického nitridu bóru (cBN) vedla F. Zhoua a kol. [106] k syntéze karbonitridových bórových povlaků (CBN) metodou IBAD. Byl zkoumán vliv depozičních parametrů jako iontové energie, hustoty iontového proudu a rychlosti depozice na mechanické vlastnosti CBN povlaků. Jejich příprava probíhala simultánně napařováním zdrojového materiálu B₄C elektronovým svazkem a bombardem dusíkových atomů při různých energiích (od 1 do 2) keV a hodnotách hustoty iontového proudu (od 30 do 90) μA·cm⁻². Použitými substráty byly Si destičky nebo kotouče z Si₃N₄. Koeficient tření byl vyšetřován na tribometru ball-on-disc při normálovém zatížení 0,1 N v dusíkové atmosféře. Použitým protikusem byly kuličky z různých materiálů (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ a ocele SUS440C) s blíže neudávaným rozměrem. Rychlost odpařování byla

(0,5 nebo 1) $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Byl prokázán jednoznačný vliv rychlosti depozice na drsnost povlaků, zatímco vliv parametrů iontového svazku nevykazoval jednoznačný trend zvýšení či snížení drsnosti. Koeficient tření se pohyboval v rozmezí hodnot 0,5 a 0,75. Neprojevilo se u něho výraznější vliv parametrů depozice stejně jako u tvrdosti, která se pohybovala mezi (20 a 30) GPa. Povlaky připravené při nižší rychlosti depozice a s vyšším urychlovacím napětím a hustotou iontového proudu vykazovaly vyšší tvrdost.

Vzhledem k tomu, že povlaky na bázi uhlíku mají obecně problémy s adhezí, užívají se při jejich studiu převážně osvědčené substrátové materiály, jakým je například křemík. Práci, ve kterých je uhlíkový povlak nanášen metodou IBAD na substrát z titanové slitiny Ti6Al4V, není mnoho. Jednou takovou je například práce [32], ve které V. J. Trava-Airoldi a kol. studovali vliv depozičních parametrů na vlastnosti povlaku. Pro zlepšení adheze byla na substrát vytvořena Si podvrstva o tloušťce 100 nm. Následná uhlíková vrstva o tloušťce 2000 nm byla připravena depozicí urychlených atomů o energii 150 eV ze směsi argonu (Ar) jako bombardujícího plynu a metanu (CH_4) jako uhlíkového prekurzoru v poměru 1 : 4. Protože byly atomy urychleny na konstantní energii, sledoval se na vlastnosti povlaku jen vliv iontového proudu. Bylo pozorováno, že se zvyšujícím se iontovým proudem mírně klesala tvrdost, která se pohybovala mezi cca (10 a 12) GPa. Spolu s tvrdostí také klesalo vnitřní pnutí cca (z 1,4 na 0,6) GPa se zvyšujícím se iontovým proudem (z 2 na 4) A. Tribologické vlastnosti byly zjišťovány na tribometru pin-on-disc při konstantní normálové síle 5 N v okolní atmosféře bez lubrikantu při 20 °C. Použitým protikusem bylo tělíčko (pin) o délce 20 mm a průměru 6 mm ze slitiny Ti6Al4V. Povlak vykazoval typicky nízký koeficient tření, jehož hodnota se pohybovala okolo 0,1.

Z uvedeného rozboru je zřejmé, že v současné době probíhá intenzivní výzkum zaměřený na identifikaci vztahů mezi depozičními parametry metody IBAD a vlastnostmi a adhezí vrstev na bázi uhlíku. Dostatečné prozkoumání těchto závislostí by mohlo vest k optimalizaci podmínek depozice a k dosažení kvalitních kluzných vrstev na bázi uhlíku, které by mohly poskytovat účinnou ochranu proti opotřebení titanových slitin. Vliv dusíku na kvalitu uhlíkových vrstev je zkoumán již poměrně dlouho. Nicméně až v poslední době se objevují práce zabývající se vlivem depozičních parametrů metody IBAD. Vícekomponentní karbonitridové povlaky jsou málo známé a jejich výzkum by mohl mít v následujících letech velkou perspektivu.

4. Cíl práce

Získat poznatky ze studia navržených variant metody IBAD pro modifikaci povrchových vlastností titanové slitiny.

Dílčí cíle:

1. Návrh a konstrukce manipulátorů a sestavení experimentálních uspořádání pro studium navržených variant metody IBAD;
2. Získat poznatky ze studia sekvenční metody IBAD s vysokou energií iontů při zvýšené teplotě;
3. Získat poznatky ze studia simultánní metody IBAD s nízkou energií iontů;
4. Vyšetření vlastností vrstev modifikovaných jednotlivými variantami, porovnání s vlastnostmi referenčními a stanovení závěru o aplikačním potenciálu použitých metod.

5. Upřesnění technologických metod

Pro modifikaci povrchových vlastností slitiny Ti6Al4V byla zvolena metoda IBAD. Na povrchu slitiny byl vytvářen povlak na bázi uhlíku buď sekvenčním nebo simultánním IBADem.

5.1. Simultánní IBAD

Metoda simultánního IBADu s nízkou energií iontů (LE IBAD) byla prováděna na zařízení Balzers (obr. 16), které je pro tyto účely speciálně upraveno. Aparatura se skládá z vakuové komory, příslušenství (vývěvy, zdroje elektrické energie, ovládací a záznamové zařízení) a ovládacích panelů. Ve vakuové komoře se nachází zařízení pro odpařování zdrojového materiálu povlaku, nízkoenergetický Kaufmanův iontový zdroj a manipulátor vzorků (obr. 17).



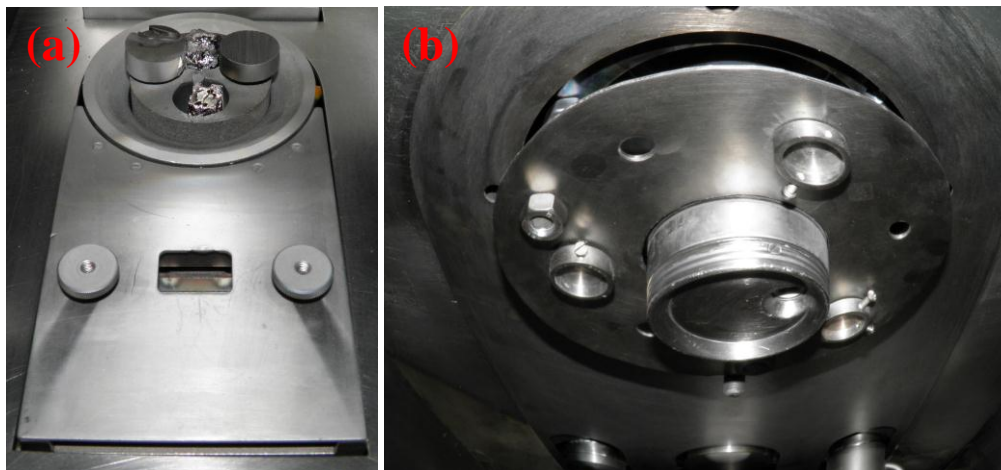
Obr. 16: Aparatura umožňující metodu LE IBAD



Obr. 17: Pohled na komoru aparatury LE IBAD, ve které se nachází vypařovací zařízení (1), iontový zdroj (2) a manipulátor (3)

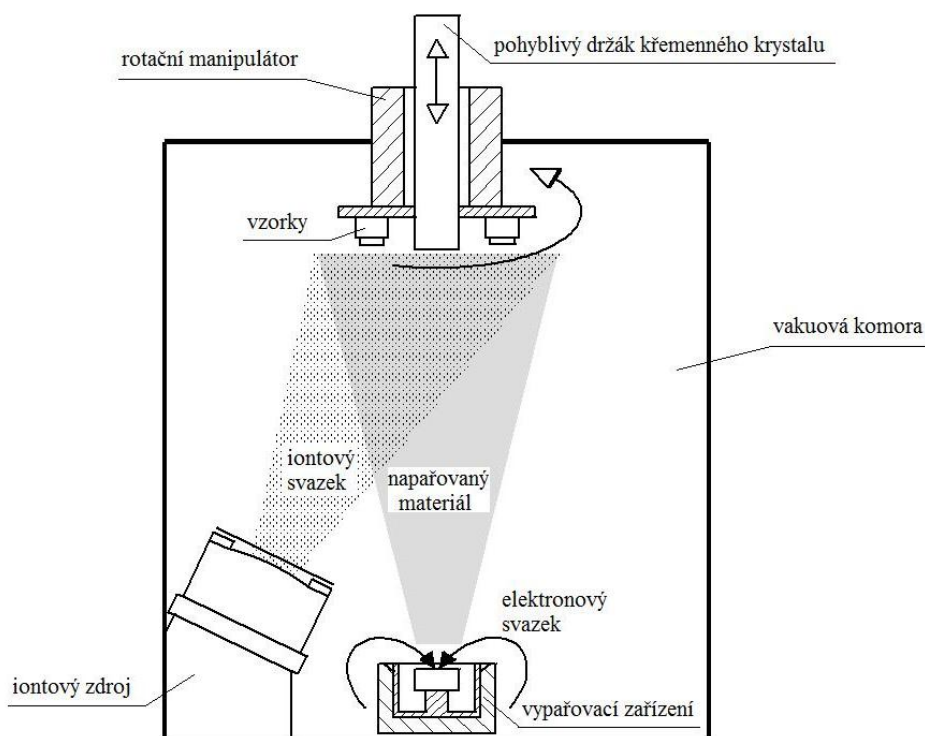
Odpařovací zařízení je tvořeno vodou chlazeným rotačním měděným kelímkem s grafitovou vložkou a elektronovým dělem. Maximální nastavitelný výkon elektronového svazku je 9 kW. Odpařování je možné elektronicky řídit pomocí jednotky MAXTEK, INC. Deposition Controller MDC-360, která umožňuje sledovat rychlost napařování, tloušťku a procentuální změnu výkonu. Aby bylo možné během jednoho procesu vytvářet povlak z více druhů zdrojového materiálu (mezivrstvy, vícevrstvé povlaky), bylo nutné vytvořit ovládání pro polohování rotačního kelímku, jehož zjednodušené zapojení je na schematu v příloze 1. Byla také navržena a vyrobena grafitová vložka měděného kelímku s několika otvory pro umístění různých druhů zdrojového materiálu povlaku (obr. 18 (a)), jejíž výkres je v příloze 2. Nízkoenergetický iontový zdroj Kaufmanova typu je řízený jednotkou ION TECH, INC, MPS-3000 MC. Maximální nastavitelné urychlovací napětí je 1200 V. Druh energetických atomů je možné volit. K dispozici jsou ionty Ar nebo N. Pro mapování iontového svazku byl navržen a zkonstruován skener iontového proudu. Na technické řešení skeneru iontového proudu byl Úřadem průmyslového vlastnictví pro ČR zapsán užitný vzor s číslem 22559 [A12] a pro SR s číslem 6224 [A10]. Vzorky ze slitiny Ti6Al4V byly upevněny do hliníkových pouzder (obr. 18 (b)), které byly přišroubovány k rotačnímu nevyhřívávanému a nechlazenému manipulátoru. Výkres hliníkových pouzder je v příloze 3. Tloušťka vytvářené vrstvy na bázi uhlíku byla kontrolována tloušťkoměrem, který představuje křemenný krystal

umístěný v centrální části manipulátoru (obr. 18 (b)). Tloušťka je určována na základě změny frekvence jeho kmitů způsobené depozicí. Měřidlu tloušťky byly zajištěny stejné podmínky jako vzorkům, na jejichž povrchu kondenzovaly páry odpařovaného materiálu za současného bombardování nízkoenergetických iontů.



Obr. 18: Detailní pohled na vypařovací zařízení, v jehož kelímku je umístěna grafitová vložka s více druhy zdrojového materiálu – (a) a na rotační manipulátor s pouzdry pro uchycení vzorků, v jehož centrální části je umístěn držák křemenného krytsalu – (b)

Schéma uspořádání, při kterém probíhala modifikace povrchu slitiny Ti6Al4V metodou simultánního IBADu, je na obr. 19.



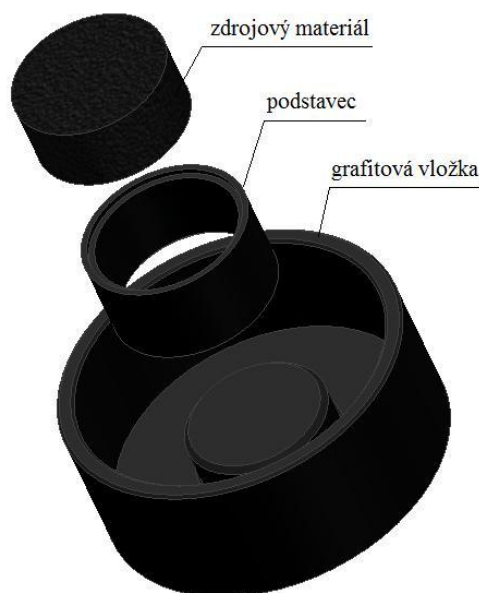
Obr. 19: Schéma experimentálního uspořádání simultánní metody IBAD

5.2. Sekvenční IBAD

Sekvenční IBAD s vysokou energií iontů (HE IBAD) byl realizován ve dvou krocích.

1. Napařování uhlíkového povlaku,
2. Implantace dusíkových atomů.

1. Napařování povlaku a jeho implantace dusíkovými atomy probíhaly sekvenčně na dvou různých zařízeních. Hlavním důvodem bylo konstrukční omezení aparatury umožňující metodu HE IBAD od firmy TECVAC, jejíž vakuová komora není chlazená. Při vysokých teplotách potřebných pro odpařování grafitu (teplota sublimace grafitu ≈ 4000 °C při tlaku $101,323 \cdot 10^3$ Pa [115]) by mohlo dojít k defektu těsnosti v důsledku přehřátí těsnění. Proto bylo napařování uhlíkového povlaku provedeno na zařízení Balzers (obr. 16), jehož vakuová komora je chlazená. Díky tomu, že je aparatura speciálně upravena pro realizaci nízkoenergetické metody IBAD (LE IBAD) v simultánním uspořádání, jak je popsáno v kapitole 5.1, bylo možné posílit adhezi povlaku odstraněním kontaminace povrchu iontovým leptáním v předdepoziciční fázi. Pro rovnoměrnější odpařování sublimujícího grafitu byla užita rotace kelímku. K tomuto účelu byla navržena a vyrobena vhodná grafitová vložka, jejíž výkres je v příloze 4. Za účelem omezit odvod tepla z odpařovaného materiálu byl grafitový terč umístěn na grafitovém podstavci uprostřed vložky. Celá sestava vložky, podstavce a zdrojového materiálu je na obr. 20.



Obr. 20: Sestava a uspořádání grafitového terče ve vložce kelímku

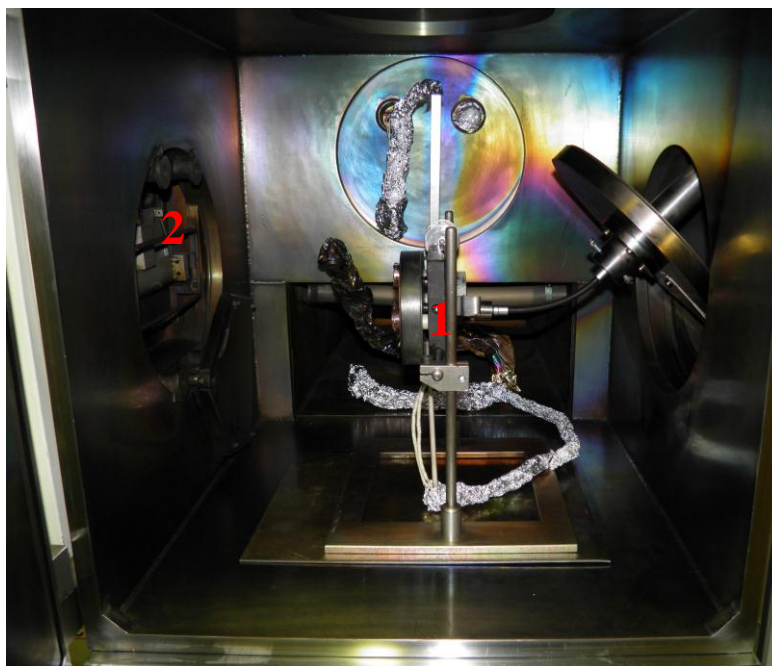
V případě nanášení vícekomponentního multivrstvého povlaku bylo užito polohování kelímku s grafitovou vložkou s více zdrojovými materiály (obr. 18 (a)). Vzorke ze slitiny Ti6Al4V byly upevněny do hliníkových pouzder (obr. 18 (b)), které byly připevněny k rotačnímu

nevyhřívanému a nechlazenému manipulátoru. Tloušťka napařované vrstvy byla kontrolována tloušťkoměrem, který představuje křemenný krystal umístěný v centrální části manipulátoru. Schéma uspořádání, při kterém probíhalo pouze napařování uhlíkového povlaku, je na obr. 19.

2. Implantace dusíkových atomů byla provedena v aparatuře od firmy TECVAC (obr. 21), která kromě iontového zdroje obsahuje i odpařovací zařízení a umožňuje tak provozovat i simultánní vysokoenergetický IBAD (HE IBAD). Jak již bylo uvedeno, vakuová komora tohoto zařízení není chlazená a vzhledem k vysokým teplotám sublimace uhlíku nebylo možné napařování provést simultánně s iontovým bombardem. Zařízení je tvořeno vakuovou komorou, příslušenstvím (vývěvy, zdroje elektrické energie, ovládací a záznamové zařízení) a ovládacím panelem. Ve dně vakuové komory je umístěno odpařovací zařízení, které je tvořeno nerotačním chlazeným měděným kelímkem s gafitovou vložkou a elektronovým dělem. Z boku je k vakuové komoře připevněn iontový zdroj, který je od ní oddělen pohyblivou přepážkou. Pohled do vakuové komory je na obr. 22.

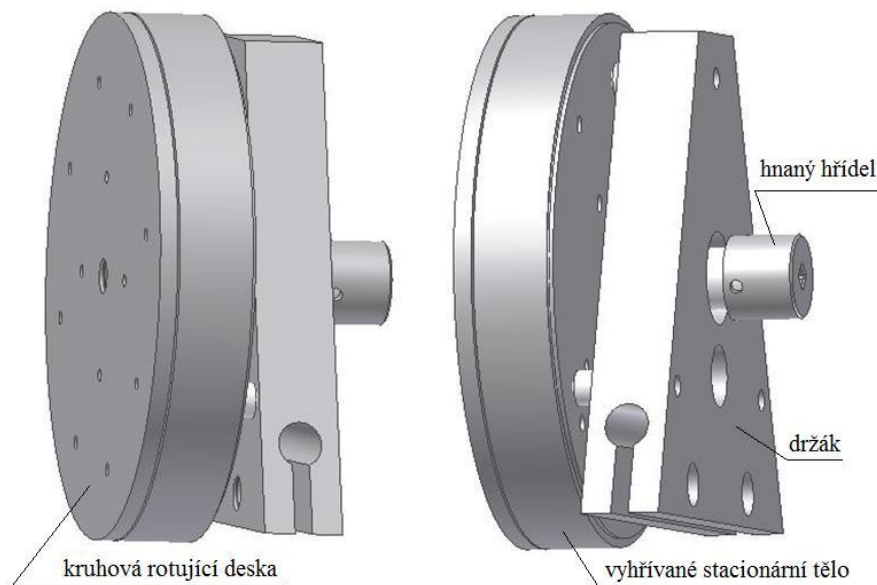


Obr. 21: Aparatura umožňující metodu HE IBAD



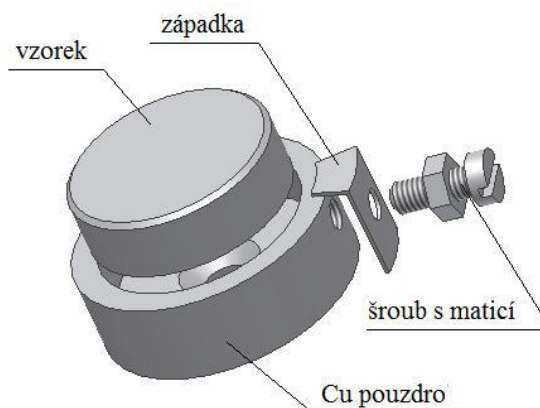
Obr. 22: Pohled do vakuové komory aparatury HE IBAD, ve které je vyhříváný manipulátor (1) v kolmém směru na iontový svazek vycházející ze stěny komory (2)

Produkované dusíkové energetické atomy jsou urychlovány na konstantní energii 90 keV. Maximální nastavitelný iontový proud je 3 mA. Fluence je získávána počítačovým zpracováním hodnot hustoty iontového proudu získaných z Faradayovy komůrky umístěné vždy v těsné blízkosti vzorků. Naproti iontovému zdroji je v komoře umístěn polohovatelný rotační chlazený manipulátor, který ale nebylo možno při implantaci za zvýšené teploty využít. Konstrukce aparatury je taková, aby bylo možné podle potřeby měnit konfiguraci iontového zdroje a manipulátoru. Pro implantaci dusíkových atomů za zvýšené teploty bylo nutné zkonstruovat a zhotovit vyhříváný manipulátor umožňující rotaci vzorků (obr. 22). Skládá se ze stacionárního vyhříváného těla, držáku, hnaného hřídele a kruhové rotující desky. Na technické řešení manipulátoru byl Úřadem průmyslového vlastnictví zapsán užitný vzor s číslem 23377 [A9]. Sestava hlavních komponentů manipulátoru je na obr. 23.



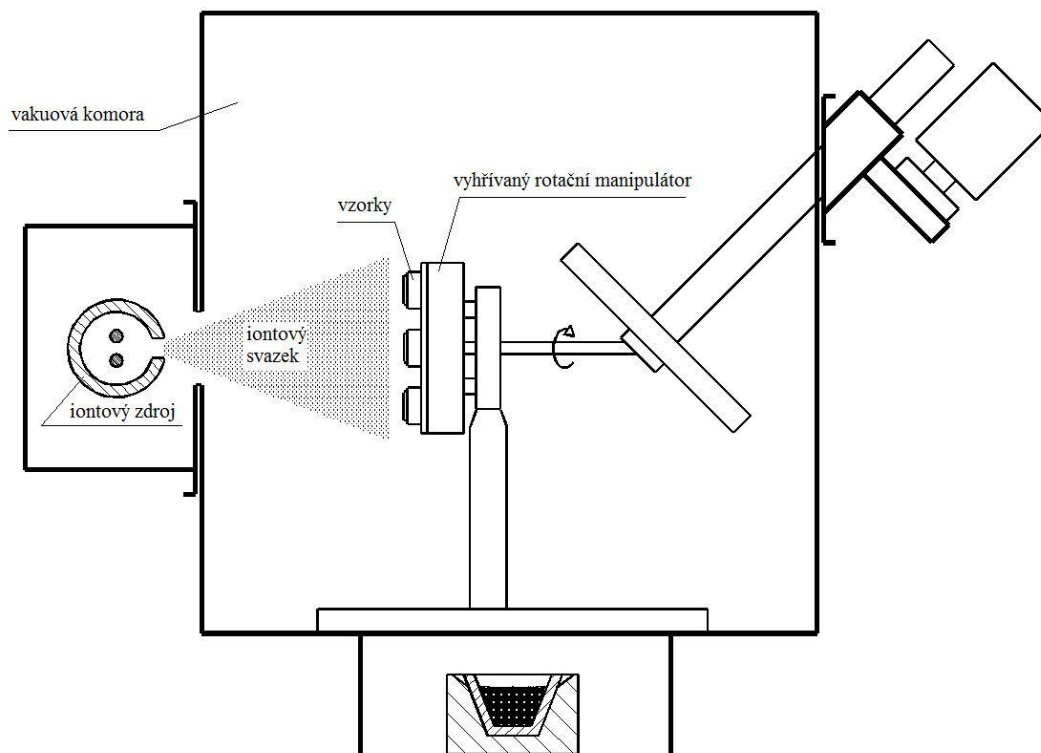
Obr. 23: Vyhřívavý rotační manipulátor

Ve vyhřívavém těle je navinutý odporový drát a umístěný termočlánek. Vzorky z Ti6Al4V byly upevněny do měděných pouzder, která byla přišroubována na rotující kruhovou měděnou desku vyhřívavého manipulátoru umístěného kolmo na směr dopadajících energetických atomů dusíku (obr. 22 a 25). Výkres měděného pouzdra je v příloze 5. Pouzdra byla opatřena tzv. západkou pro mechanické zajištění vzorků proti jejich uvolnění vlivem tepelné roztažnosti materiálů. Uchycení vzorků v měděném pouzdře ilustruje obr. 24.



Obr. 24: Uchycení vzorků pro implantaci za zvýšené teploty

Implantace dusíkových atomů probíhala v kolmém uspořádání, aby bylo minimalizováno rozprašování a byl zajištěn maximální dosah iontů. Schéma uspořádání implantace dusíkových atomů je na obr. 25.



Obr. 25: Schéma experimentálního uspořádání implantace duskových atomů

6. Zvolené metody pro vyšetřování vlastností povrchových vrstev

U vzorků s modifikovaným povrchem byly vyšetřovány následující vlastnosti:

1. elementární chemické složení a koncentrační profily,
2. fázové složení,
3. atomové vazby,
4. mechanické vlastnosti (indentační tvrdost, efektivní modul pružnosti),
5. tribologické vlastnosti (pouze koeficient tření).

Tyto vlastnosti byly zjišťovány vybranými analytickými metodami, jejichž princip a parametry, s jakými byly analýzy provedeny, jsou uvedeny v následujících odstavcích nazvaných podle vyšetřované vlastnosti.

6.1. Elementární chemické složení

Vzhledem k tomu, že povlaky na bázi uhlíku byly vytvořeny metodou IBAD, došlo k jejich modifikaci a také k modifikaci rozhraní povlak/substrát iontovým svazkem. Je zřejmé, že chemické složení na povrchu, a v určité hloubce pod ním i v rámci povlaku, se může lišit. Koncentraci jednotlivých prvků v různých hloubkách pod povrchem udává jejich koncentrační profil. Jeho znalost může podat nejen informace o procentuálním zastoupení prvků v různé hloubce povlaku, ale také o efektu mísení na rozhraní a o celkové tloušťce modifikované povrchové vrstvy. Z těchto důvodů byly vyšetřovány koncentrační profily vybraných prvků, které podávají komplexní informaci o jejich koncentraci v různých hloubkách pod povrchem.

Koncentrační profily byly analyzovány metodami:

- A. GDS,
- B. RBS.

A. metoda GDS (Glow Discharge Spectrometer) někdy označovaná také GDOS nebo GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) je založena na analýze záření excitovaných atomů vyšetřované látky, které je charakteristické pro konkrétní prvek. Měření bylo provedeno na optickém emisním spektrometru LECO GDS850A. Charakteristické záření, které je analyzováno optickým spektrometrem, emitují při deexcitaci rozprašované atomy analyzované pevné látky. Rozprašování atomů, které jsou zároveň ionizovány, probíhalo v doutnavém anomálním výboji Ar ionty v prostoru tzv. Grimmovy lampy, kde plochou katodu tvoří sám vzorek. Tento druh výboje se používá, protože poskytuje dostatečný výtěžek rozprašování. Výhodou

metody je její rychlost při dostatečné přesnosti, která je ovlivněna zejména tzv. kráterovým efektem. Rozprašováním vzniká na povrchu vzorku kráter a atomy, které jsou rozprašovány z jeho stěn, zkreslují výsledky. Nevýhodou je možnost analyzovat pouze pevné vodivé vzorky o určitých minimálních rozměrech, což v případě vzorků ze slitiny Ti6Al4V bylo splněno. [107,108,109]

- B. Metoda RBS (Rutherford Back-Scattering) vychází z měření energetických spekter energetických částic, které se zpětně odrážejí od těžších atomů analyzované látky. Při prvkové analýze metodou RBS je analyzovaný vzorek ozařován monoenergetickými částicemi urychlenými na vysoké energie řádově MeV. Dopadající energetické částice interagují s atomy látky. U některých částic dochází k pružnému rozptylu a k jejich zachycení detektorem, který dokáže stanovit jejich energii. Hodnoty energie zpětně rozptýlených částic jsou detekovány pod určitým úhlem vzhledem k původnímu směru dopadu a jsou ovlivněny energetickými ztrátami při srážkách s jádry atomů analyzované látky a ztrátami při jejím průchodu. Metoda RBS je poměrně omezena mezí detekovatelnosti, která se obecně pohybuje ($10^{13} - 10^{15}$) cm^{-2} a hloubkové rozlišení bývá 10 nm [111]. Dalším omezením je možnost detekovat jen takové prvky, které jsou těžší než použitý druh energetických částic. Při analyzování koncentrace prvků, jejichž hmotnosti jsou blízké, bývá obtížné je touto metodou rozlišit. Významnou výhodou metody RBS oproti metodě GDS je její nedestruktivnost, a s přihlédnutím ke zmiňovaným omezením možnost stanovit koncentrace prvků různých výcevrstvých systémů bez vlivu kráterového efektu. U analyzovaných povlaků na bázi uhlíku byly použity částice α urychlené na energii 2 MeV. Problémem při vyšetřování koncentračních profilů u připravených vzorků je, že je požadována analýza lehkých prvků jako C a N na matrici z těžších prvků Ti, Al a V. V tomto případě mohou být výsledky zkresleny v důsledku slabého signálu, jehož pozadí je tvořeno silným signálem od těžších prvků substrátu. [110,111]

6.2. Fázové složení

Prvky obsažené v povrchové vrstvě spolu mohou reagovat a vytvářet nové sloučeniny. Druh a množství nově vzniklých fází může mít podstatný vliv na výsledné vlastnosti povrchu. Fázové složení bylo vyšetřováno metodou XRD (X-ray diffraction). Jedná se o nedestruktivní metodu využívající rozptylu rentgenového záření (záření X) na krystalcích pevné látky. Splněním Braggovy podmínky dochází při dopadu rentgenového záření na povrch pevné látky k jeho pružnému rozptylu především na elektronech atomů. Při dostatečném množství vhodné

orientovaných krystalků splňujících Braggovu podmínku jsou detekovatelné difrakční linie. Hodnoty vzdáleností reflektujících atomových rovin a relativních intenzit difrakčních linií tvoří tzv. difrakční spektrum, které je charakteristické pro daný materiál. Porovnáním difrakčních spekter s databází a jejich vyhodnocením je možné stanovit fázové složení jak kvalitativně tak kvantitativně. Citlivost kvalitativní fázové analýzy určuje minimální množství fáze, které ještě postačuje k vytvoření difrakčního spektra. Obecně se pohybuje okolo 1 hm. %. Důležitou roli hraje také rozdíl absorpce záření celé směsi a analyzované fáze. Problémy bývají při určování fází, které slabě absorbují záření (sloučeniny lehkých prvků) v silně absorbující směsi tvořené těžkými atomy. Citlivost kvantitativní fázové analýzy bývá nižší, řádově procenta. [112]

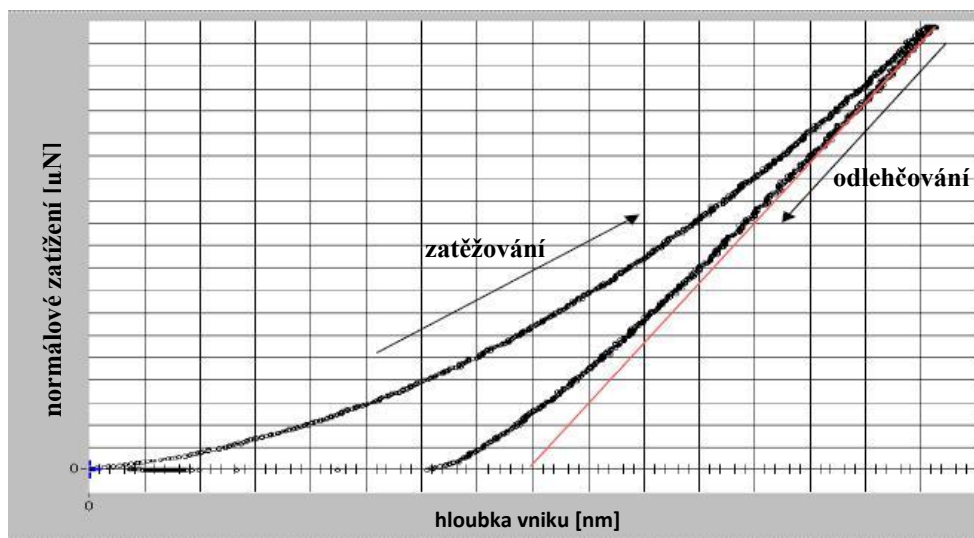
6.3. Atomové vazby

Míra uspořádanosti atomů a charakter vrstev na bázi uhlíku byly vyšetřovány Ramanovou spektroskopií, která je metodou vibrační molekulové spektroskopie. Metoda je založena na neelastickém optickém rozptylu. Při ozařování analyzované látky monochromatickým optickým zářením dochází k pružným a nepružným srážkám fotonů s molekulami. Pružnou srážkou dojde pouze ke změně směru fotonu při zachování jeho energie. Při nepružné srážce dochází k excitaci nebo deexcitaci molekuly z daného vibračního stavu a vyzáření fotonu o vyšší nebo nižší energii. Tyto fotony s jinou než počáteční energií tvoří obecně Ramanova spektra, která jsou charakteristická pro molekuly dané látky [113]. Ramanova spektra poskytují informace o vibračních pohybech molekul, jejichž frekvence je dána hmotností atomů a vazbami mezi nimi [114]. Pro analýzu byl použit Ramanův mikroskop RM 1000 od firmy Renishaw. Zobrazovací spektrograf byl vybaven difrakční mřížkou s $2400 \text{ vropy} \cdot \text{mm}^{-1}$ a byl použit zpětně osvětlovaný mnohakanálový CCD detektor. Spektrální rozlišení bylo $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Ramanova spektra byla buzena paprskem z argonového laseru o hustotě výkonu $0,64 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, jehož nepolarizované světlo mělo vlnovou délku 514,5 nm. Paprsek byl fokusovaný na průměr $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ a výkon na vzorek byl $2 \cdot 10^{-3} \text{ W}$.

6.4. Mechanické vlastnosti

Indentační tvrdost a efektivní modul pružnosti povrchu modifikovaných vzorků byly vyšetřovány nanoindentací. Nanoindentační metoda vychází z principu měření tvrdosti tj. z vtlačování tělíska (indentoru) do zkoumaného materiálu. Při měření je v nanoměřítku registrován spojitý průběh zatěžující normálové síly v závislosti na hloubce vtisku. Celá měřicí perioda se skládá ze tří na sebe navazujících fází - zatěžování, konstantní síly a odlehčování. Při zatěžování spojitě roste zatěžující síla na maximální hodnotu v předepsaném čase a

indentor proniká do materiálu. Poté je síla fixována po stanovenou dobu na konstantní hodnotě a následuje fáze spojitého odlehčování rovněž v předepsaném čase. Naměřené hodnoty tvoří tzv. indentační křivku, která je ilustrativně na obr. 26. Z průběhu indentačních křivek se numericky vyhodnocují redukovaný modul pružnosti a indentační tvrdost povrchových vrstev.

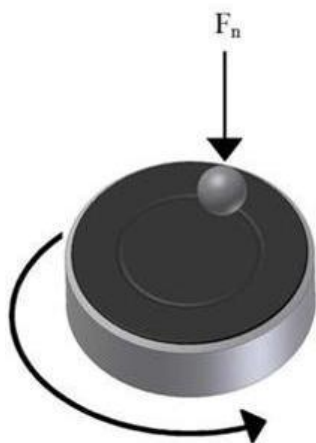


Obr. 26: Indentační křivka

Nanoindentace byla provedena na zařízení Hysitron TI 950 TriboIndenterTM. Parametry, s jakými byl nanoindentační test u jednotlivých skupin vzorků proveden, jsou z důvodu přehlednosti uvedeny spolu s výsledky mechanických charakteristik v kapitole 8.4.

6.5. Tribologické vlastnosti

Z tribologických vlastností byl zjišťován koeficient tření, který byl vyšetřován bez lubrikantu za sucha při pokojové teplotě (20 °C) na zařízení pin-on-disc. Princip tohoto tribologického testu schematicky znázorňuje obr. 27. Na povrch rotujícího vzorku je přitlačováno definovanou normálovou silou zkušební tělíčko (pin). Po dobu měření je registrována tečná síla a vyhodnocován koeficient tření. Výstupem je průběh koeficientu tření v závislosti na počtu otáček (resp. počtu cyklů) nebo na vykonané dráze. Použité zkušební tělíčko byla ocelová kulička z ocele 100Cr6 o průměru 6 mm. Aplikované normálové zatížení bylo 1 N, 2 N nebo 5 N a lineární rychlost byla 6 cm·s⁻¹. Třecí testy byly provedeny v Inovačním centru diagnostiky a aplikace materiálů (ICDAM) Ústavu materiálového inženýrství FS ČVUT.



Obr. 27: Princip tribometru pin on disc [42]

7. Postupy experimentální práce

Modifikace povrchových vlastností slitiny Ti6Al4V byly provedeny metodou IBAD v sekvenčním a simultánním uspořádání. Na připravených vzorcích byly vytvořeny povlaky na bázi uhlíku způsobu, které jsou detailně popsány v této kapitole.

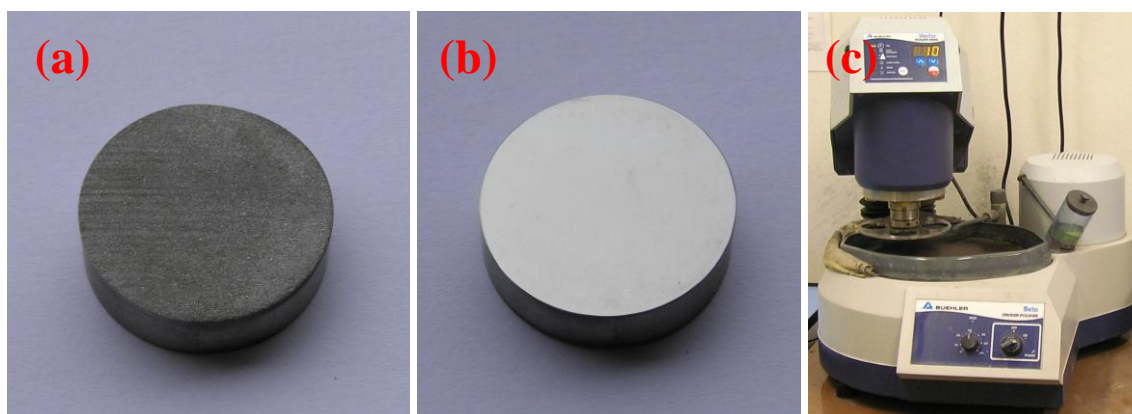
7.1. Příprava vzorků

Vzorky ve tvaru kotouče o průměru 20 mm a výšce 6 mm byly nařezány z tyčového polotovaru ze slitiny Ti6Al4V. Specifikace chemického složení a mechanických charakteristik je v tabulce 2. Dělení materiálu bylo provedeno vodním paprskem. Vzorky měly po rozřezání průměrnou drsnost R_a 3,8 μm a plocha řezu byla nepravidelná, jak je patrné z obr. 28 (a).

Tabulka 2: Chemické složení a mechanické vlastnosti slitiny Ti6Al4V

Chemické složení [hm. %]								Mechanické vlastnosti			
	<i>C</i>	<i>V</i>	<i>Al</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>H</i>	<i>Fe</i>	<i>A</i> [%]	<i>R_m</i> [MPa]	<i>R_e</i> [MPa]	<i>Z</i> [%]
Min.		3,50	5,50					10	931	862	25
Max.	0,10	4,50	6,75	0,20	0,05	0,0125	0,30				

Vyrobené vzorky byly broušeny a leštěny. Obě operace probíhaly ručně na leštičce Voenix beta od firmy Buehler (obr. 28 (c)) pod vodou při otáčkách 200 min^{-1} . Hrubé broušení bylo provedeno brusným papírem SiC o zrnitosti 600. Lěštění probíhalo celkem ve třech krocích, nejdříve brusným papírem SiC o zrnitosti 4000 a poté na plátně trident diamantovou suspenzí o zrnitosti 1 μm . Konečnou operací bylo doleštění na plátně nanocloth koloidním silikátem o zrnitosti 0,06 μm . Vzorky byly vyleštěny na konečnou drsnost $R_a \leq 0,02 \mu\text{m}$ (obr. 28 (b)).



Obr. 28: Leštění vzorků; (a) uřízlý vzorek, (b) vyleštěný vzorek, (c) leštička

7.2. Čištění vzorků

Vyleštěné vzorky byly před depozicí povlaků na bazi uhlíku čištěny a odmašťovány v ultrazvukové vaně Elmasonic S 30 H od výrobce Elma (obr. 29). Odmašťování bylo dvoustupňové. První krok probíhal v lázni acetonu po dobu dvaceti minut. Poté následoval oplach v izopropylalkoholu a opět ultrazvukové čištění tentokrát v lázni izopropylalkoholu rovněž po dobu 20 minut.



Obr. 29: Ultrazvuková čistička

7.3. Povrchové modifikace

Pro povrchové modifikace metou IBAD byly vzorky rozděleny do tří skupin A, B a C.

Ve skupině A byly vzorky určeny k pokrytí tenkou vrstvou na bázi uhlíku vytvořenou sekvenční metodou IBAD s vysokou energií iontů při zvýšené teplotě (HE IBAD). Byly vytvořeny dvě série A1 a A2 vždy po třech vzorcích. Na všechny vzorky byl nanesen uhlíkový povlak o tloušťce 40 nm. Vzorky v sérii A1 byly následně po depozici ozařovány vysokoenergetickými atomy dusíku o energii 90 keV a fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ při zvýšené teplotě (490-500) °C. Vzorky v sérii A2 byly připraveny za stejných podmínek, lišily se pouze aplikovanou fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Proces tvorby povlaku sekvenční metodou IBAD s vysokou energií iontů při zvýšené teplotě se skládal ze dvou kroků:

1. depozice tenké uhlíkové vrstvy,
2. implantace dusíkových atomů.

1. Depozice tenkého uhlíkového filmu byla provedena na zařízení Balzers umístěném na Ústavu fyziky FS ČVUT, jehož popis je v kapitole 5. Vzorky byly do komory vkládány vždy po třech kusech. V komoře byly uchyceny na manipulátoru prostřednictvím hliníkových pouzder. Kromě vzorků z Ti6Al4V byly na manipulátor umístěny také vždy tři leštěné křemíkové destičky pro případné vyhodnocení některých parametrů povlaku. Destičky byly uchyceny pomocí lepících uhlíkových terčů, které jsou distribuovány pod obchodním názvem SPI Die-Cut Carbon Conductive Double Sided Adhesive Discs. Si destičky měly

rozměry (10 x 10 x 1) mm (šířka x délka x výška). Do kelímku vypařovacího zařízení byl umístěn zdrojový materiál v podobě kotouče z grafitu o průměru 25 mm, výšce 9 mm a hmotnosti 7,4 g. Po vyčerpání komory na počáteční tlak $8 \cdot 10^{-5}$ Pa byl odplyňován zdrojový materiál zahříváním svazkem elektronů o nízkém výkonu (25 %). Po poklesu tlaku na jeho počáteční hodnotu před odplyňováním bylo zahájeno bombardování povrchu energetickými Ar atomy pro odstanění kontaminace z povrchu vzorků. Průtok plynu byl nastaven na $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, urychlovací napětí bylo 700 V a hodnota iontového proudu se pohybovala okolo $31 \cdot 10^{-3}$ A. Po odprašování, které probíhalo po dobu 30 minut, začalo napařování uhlíkové vrstvy (při výkonu elektronového svazku 39 %). Všechny parametry procesu depozice byly nastavovány na řídicím panelu řídicí jednotky MAXTEK, INC. Deposition Controller MDC-360. Po dosažení požadované tloušťky uhlíkové vrstvy byla depozice ukončena a vzorky vyjmuty z komory.

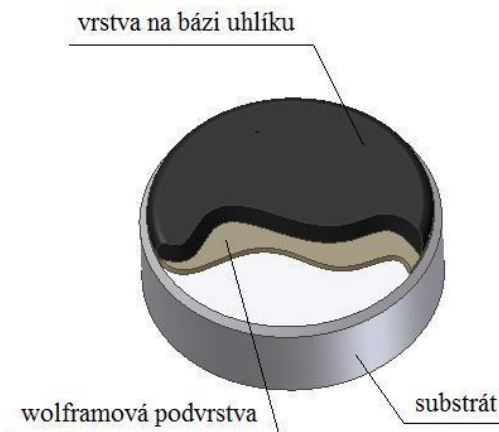
2. Implantace dusíkových iontů probíhala po nanesení povlaku na zařízení umožňující metodu HE IBAD od firmy TECVAC, které je umístěno na Ústavu fyziky FS ČVUT. Vzorky byly do komory vkládány rovněž po třech kusech. Byly umístěny na vyhřívaném rotačním manipulátoru, který byl zkonstruován speciálně pro tyto účely. Spolu se vzorky byly na manipulátor umístěny také křemíkové destičky s naneseným uhlíkovým povlakem. Přichyceny byly již zmíněnými samolepicími uhlíkovými terčíky. Komora byla čerpána na počáteční tlak $(9 - 11) \cdot 10^{-5}$ Pa. Po jeho dosažení se začalo s temperováním manipulátoru, v jehož důsledku tlak opět rostl. Implantace dusíkových iontů nebyla započata, dokud teplota nedosáhla požadované hodnoty (490 - 500) °C a dokud nebylo zároveň dosaženo počátečního tlaku. Implantace iontů probíhala při pracovním tlaku $(2,9 - 6) \cdot 10^{-3}$ Pa a dusíkové atomy byly urychleny na energii 90 keV. Aplikovaná fluence u vzorků v sérii A1 byla $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a u vzorků v sérii A2 $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Tabulka 3 shrnuje základní parametry, s jakými byl vytvořen uhlíkový povlak na vzorcích ze slitiny Ti6Al4V.

Tabulka 3: Depoziční parametry tenké vrstvy na bázi uhlíku vytvořené sekvenční metodou IBAD s vysokou energií iontů při zvýšené teplotě

vzorky		A1	A2
<i>Odprašování</i>			
Počáteční tlak	[$\cdot 10^{-5}$ Pa]	8	8
Pracovní tlak	[$\cdot 10^{-3}$ Pa]	3,5-3,9	3,5-3,8
Druh použitých atomů		Ar	Ar
Průtok plynu	[ml \cdot min $^{-1}$]	2	2
Urychlovací napětí	[V]	700	700
Průměrný iontový proud	[$\cdot 10^{-3}$ A]	31	31,5
Doba odprašování	[min]	30	30
<i>Napařování uhlíkového povlaku</i>			
Počáteční tlak	[$\cdot 10^{-5}$ Pa]	8	8
Pracovní tlak	[$\cdot 10^{-4}$ Pa]	8 - 10	5- 99
Rychlost napařování	[nm \cdot s $^{-1}$]	0,05-0,11	0,17-0,23
Tloušťka uhlíkové vrstvy	[nm]	43	45
<i>Implantace</i>			
Počáteční tlak[Pa]	[$\cdot 10^{-5}$ Pa]	9	11
Pracovní tlak[Pa]	[$\cdot 10^{-3}$ Pa]	2,9-5	3,2-6
Teplota	[°C]	490-500	490-500
Energie dusíkových atomů	[$\cdot 10^3$ eV]	90	90
Aplikovaná fluence	[$\cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$]	1	6

Skupina B zahrnuje vzorky, na jejichž povrchu byl vytvořen povlak na bázi uhlíku simultánní metodou IBAD s nízkou energií iontů (LE IBAD). Schéma povlaku je na obr. 30. Na všech vzorcích byla shodně nanášena 20 nm tlustá tranzitní wolframová vrstva, na kterou byl následně napařen uhlíkový film o tloušťce 130 nm. Výsledné povlaky o celkové tloušťce 150 nm se lišily druhem asistujících energetických atomů při depozici uhlíkové a wolframové vrstvy. Podle druhu energetických atomů byly vzorky rozděleny do dvou skupin B1 a B2 vždy po třech vzorcích. Ve skupině B1 byly použity ionty Ar a ve skupině B2 ionty N. Urychlovací napětí energetických atomů bylo shodné 700 V a průměrné hodnoty iontového proudu byly $(26 \text{ a } 31) \cdot 10^{-3}$ A. Depoziční podmínky byly srovnatelné u obou skupin vzorků.



Obr. 30: Schéma povlaku s wolframovou podvrstvou

Povlaky byly vytvářeny v aparatuře LE IBAD. Do vakuové komory byly vzorky vkládány po třech kusech. Spolu s nimi byly na rotační manipulátor umístěny tři leštěné křemíkové destičky o již uváděných rozměrech. Uchycení vzorků i destiček je shodné jako ve skupině A. Do kelímku vypařovacího zařízení byla vložena grafitová vložka s otvory pro více zdrojových materiálů. Použitými materiály byl wolfram a grafit. Komora byla čerpána na počáteční tlak $(1 - 1,5) \cdot 10^{-4}$ Pa. Po jeho dosažení byl odplyňován již popsaným způsobem zdrojový materiál. Proces depozice je možné rozdělit do několika následujících bodů:

1. iontové leptání za účelem odstranění nečistot a kontaminantů iontovým bombardem povrchu substrátů,
2. napařování tenké wolframové podvrstvy ke zlepšení adheze uhlíkové vrstvy při současném bombardování energetickými atomy,
3. napařování tenké uhlíkové vrstvy při současném bombardování energetickými atomy.

1. Po odplynění zdrojového materiálu byl povrch vzorků bombardován Ar atomy při nastaveném urychlovacím napětí 700 V a průtoku Ar $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ po dobu 30 minut.

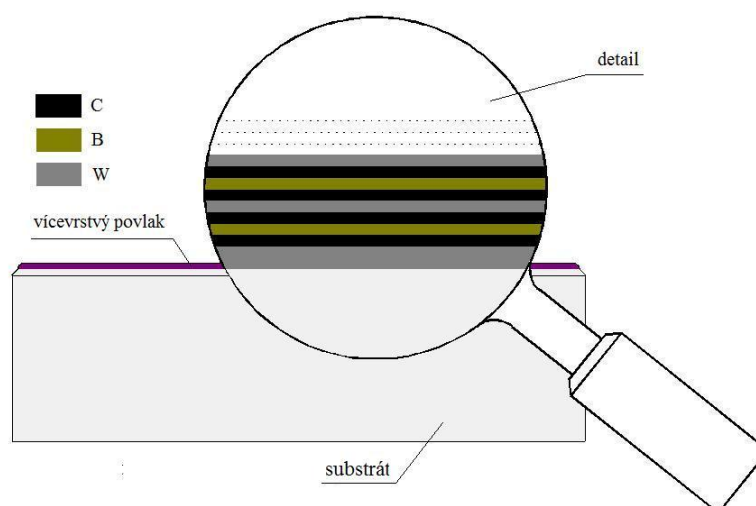
2. Pro napařování tranzitní vrstvy bylo využito polohování kelímku, které umožňuje vytvářet vícevrstvé a vícekomponentní povlaky v rámci jednoho procesu. Tenká wolframová vrstva byla napařována při výkonu elektronového děla 68 % za současného bombardování energetickými atomy.

3. Napařování uhlíkové vrstvy probíhalo při současném bombardu energetických atomů. U vzorků ve skupině B1 byly použity Ar energetické atomy a ve skupině B2 energetické atomy N. Tabulka 4 shrnuje základní depoziční parametry povlaků vytvořených simultánní metodou LE IBAD.

Tabulka 4: Depoziční parametry povlaku na bázi uhlíku vytvořeného simultánní metodou IBAD s nízkou energií iontů

vzorky		B1	B2
<i>Odprašování</i>			
Počáteční tlak	[$\cdot 10^{-4}$ Pa]	1,5	1
Pracovní tlak (orientační hodnoty)	[$\cdot 10^{-3}$ Pa]	3,5	3,5
Druh použitých atomů		Ar	Ar
Průtok plynu	[ml \cdot min $^{-1}$]	2	2
Urychlovací napětí	[V]	700	700
Průměrný iontový proud	[$\cdot 10^{-3}$ A]	31	30
Doba odprašování	[min]	30	30
<i>Napařování wolframové podvrstvy při současném bombardu energetických atomů</i>			
Počáteční tlak	[$\cdot 10^{-4}$ Pa]	1	1
Pracovní tlak (orientační hodnoty)	[$\cdot 10^{-3}$ Pa]	4	5
Výkon el. děla (orientační hodnoty)	[%]	68	68
Rychlost napařování (orientační hod.)	[nm \cdot s $^{-1}$]	0,05	0,05
Tloušťka wolframové vrstvy	[nm]	20	20
Druh použitých atomů		Ar	N
Průtok plynu	[ml \cdot min $^{-1}$]	2	1,35
Urychlovací napětí	[V]	700	700
Průměrný iontový proud	[$\cdot 10^{-3}$ A]	29	26
<i>Napařování uhlíkové vrstvy při současném bombardu energetických atomů</i>			
Počáteční tlak[Pa]	[$\cdot 10^{-4}$ Pa]	1	1
Pracovní tlak[Pa] (orientační hodnoty)	[$\cdot 10^{-3}$ Pa]	5	4
Výkon el. děla (orientační hodnoty)	[%]	39	39
Rychlost napařování (orientační hod.)	[nm \cdot s $^{-1}$]	0,02-0,08	0,03-0,25
Tloušťka uhlíkové vrstvy	[nm]	130	130
Druh použitých atomů		Ar	N
Průtok plynu	[ml \cdot min $^{-1}$]	2	1,35
Urychlovací napětí	[V]	700	700
Průměrný iontový proud	[$\cdot 10^{-3}$ A]	31	29

Ve skupině C byl na povrchu vzorků vytvořen vícekomponentní multivrstvý povlak sekvenční metodou IBAD s vysokou energií iontů (HE IBAD). Povlak se skládal z padesáti nanovrstev W, B a C o celkové tloušťce 510 nm. Schéma skladby povlaku je na obr. 31. Každá nanovrstva měla tloušťku 10 nm, kromě počáteční wolframové vrstvy o dvojnásobné tloušťce, která byla koncipována zároveň jako tranzitní přechodová vrstva.



Obr. 31: Schéma skladby multivrstvého povlaku

Vzorky s tímto povlakem byly rozděleny do tří skupin C1, C2 a C3. Skupina C1 zahrnovala vzorky, které nebyly určeny pro další modifikaci. Ve skupině C2 a C3 byly vzorky dále modifikovány iontovou implantací dusíkových iontů s energií 90 keV a dávkou $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Ve skupině C2 implantace probíhala při nízkých teplotách do 100 °C, zatímco ve skupině C3 byla implantace uskutečněna za zvýšené teploty (480 - 490) °C. Proces modifikace vzorků ve skupině C byl rámcově velmi podobný jako ve skupině A a lze ho rozdělit shodně do dvou kroků.

1. depozice vícekomponentního multivrstvého povlaku,
2. implantace dusíkových atomů.

1. Depozice povlaku byla provedena v aparatuře LE IBAD. Vzorky byly do komory vloženy po třech kusech a upevněny na manipulátor již popsáním způsobem. Spolu se vzorky byly na manipulátor umístěny tři leštěné křemíkové destičky o již uvedených rozměrech a krycí sklíčko o rozměru (20 x 20 x 1) mm (šířka x délka x výška). Pro jejich uchycení byly použity samolepící uhlíkové terčiky. Zdrojový materiál (uhlík, bór a wolfram) byl do kelímku umístěn prostřednictvím grafitové vložky pro více druhů zdrojového materiálu. Po vyčerpání komory na počáteční tlak $15 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ bylo provedeno odplynění zdrojových materiálů a následně iontové leptání kontaminovaného povrchu vzorků. Použity byly Ar energetické atomy. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 700 V, průměrný iontový proud byl $39 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ a průtok plynu $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Napařování povlaku probíhalo postupně, vrstva po vrstvě. Každá nanovrstva byla napařena po natočení kelímku do příslušné polohy. Sled napařování jednotlivých nanovrstev koresponduje se schématem skladby povlaku (obr. 31). Orientační údaje o napařování jednotlivých nanovrstev jsou uvedeny v tabulce 5. Depozice byla ukončena po dosažení celkové tloušťky 510 nm.

Tabulka 5: *Depoziční parametry při napařování multivrstvého povlaku*

vzorky		C		
<i>Odprašování</i>				
Počáteční tlak	[$\cdot 10^{-5}$ Pa]	15		
Pracovní tlak	[$\cdot 10^{-3}$ Pa]	3,5-4		
Druh použitých atomů		Ar		
Průtok plynu	[ml \cdot min $^{-1}$]	2		
Urychlovací napětí	[V]	700		
Průměrný iontový proud	[$\cdot 10^{-3}$ A]	39		
Doba odprašování	[min]	15		
<i>Napařování multivrstvého povlaku</i>				
materiál		W	B	C
Nejvyšší počáteční tlak	[$\cdot 10^{-5}$ Pa]	9	9	9
Výkon el. děla (orientační hodnoty)	[%]	68	27	39
Rychlost napařování (orientační hodnoty)	[nm \cdot s $^{-1}$]	0,04	0,18	0,1
Tloušťka nanovrstvy	[nm]	10	10	10

2. Implantace dusíkových atomů probíhala v aparatuře HE IBAD. Povlakované vzorky byly umístěny na rotační vyhřívaný manipulátor vždy spolu s křemíkovou destičkou pokrytou multivrstvým povlakem. Implantace vzorků ve skupině C2 probíhala bez temperování a ve skupině C3 s temperováním na teplotu (480 - 490) °C. Komora byla čerpána v obou případech na počáteční tlak $9 \cdot 10^{-5}$ Pa a pracovní tlak při implantaci se pohyboval v rozmezí hodnot (1,6 - 4,6) $\cdot 10^{-3}$ Pa. Aplikovaná fluence u obou skupin vzorků byla shodná $1 \cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$. Dusíkové atomy byly urychleny na energii 90 keV. Základní parametry vícekomponentního multivrstvého povlaku jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: *Základní parametry vícekomponentního multivrstvého povlaku*

vzorky		C1	C2	C3
Tloušťka multivrstvého povlaku	[nm]	510	510	510
Energie dusíkových atomů	[$\cdot 10^3$ eV]	-	90	90
Aplikovaná fluence	[$\cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$]	-	1	1
Teplota při implantaci	[°C]	-	<100	480-490

8. Výsledky

U povrchově modifikovaných vzorků, jejichž specifikace je pro přehlednost v tabulce 7, byly provedeny analýzy vlastností, které jsou uvedeny v kapitole 6. Výsledky analýz obsahuje tato kapitola, která je členěna podle vyšetřované vlastnosti.

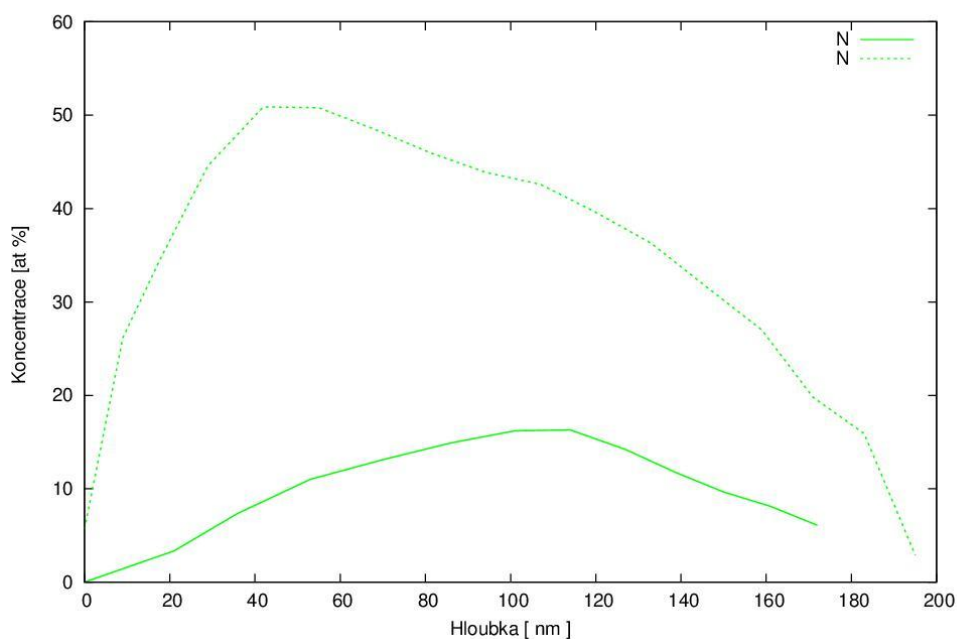
Tabulka 7: Charakteristika vzorků

vzorky	A1	A2	B1	B2	C1	C2	C3
<i>Druh povlaku</i>	Povlak na bázi uhlíku		Povlak na bázi uhlíku s W podvrstvou		Vícekomponentní (C, W, B, N) multivrstvý povlak		
<i>Metoda přípravy</i>	Sekvenční HE IBAD		Simultánní LE IBAD		Sekvenční HE IBAD		
Tloušťka povlaku [nm]	40	40	150	150	510	510	510
Druh energetických atomů	N	N	Ar	N	-	N	N
Energie energetických atomů [keV]	90	90	0,7	0,7	-	90	90
Aplikovaná fluence [$\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$]	1	6	5	5	-	1	1
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	490-500	490-500	<100	<100	<100	<100	480-490

8.1. Elementární chemické složení

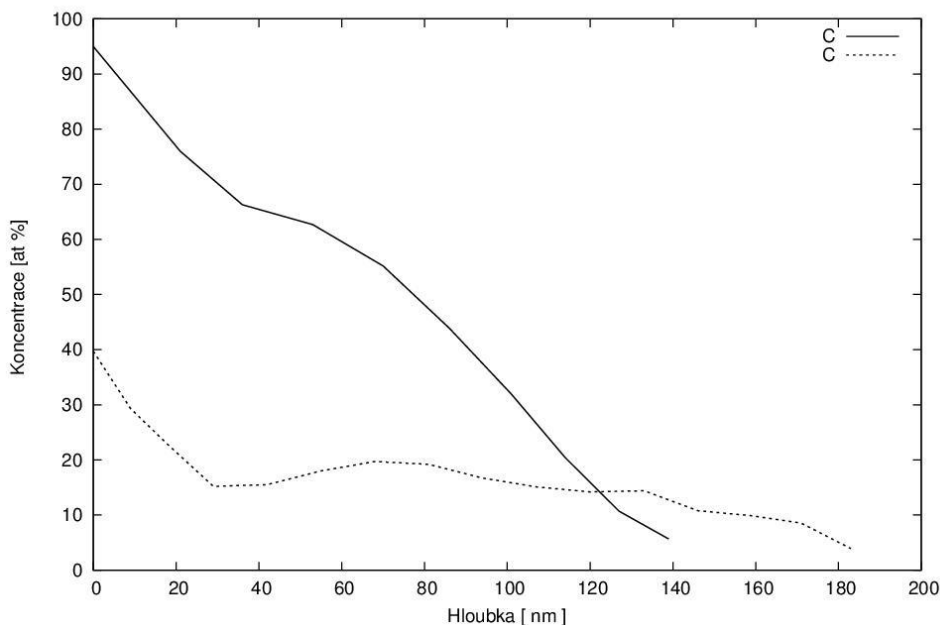
8.1.1. Experimentální koncentrační profily

U vzorků ve skupině A bylo vyšetřováno chemické složení povrchových vrstev metodou RBS. Byly změřeny koncentrační profily N a C, které ilustrují obr. 32 – 34.



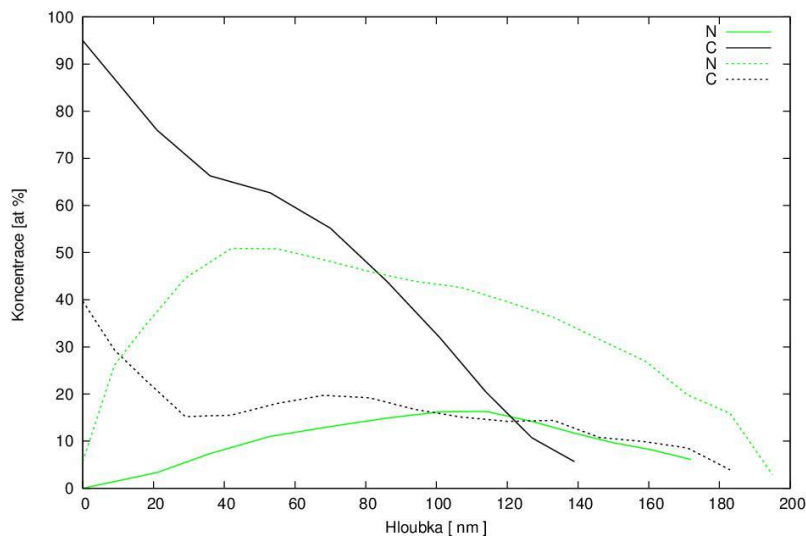
Obr. 32: Koncentrační profily dusíku stanovené metodou RBS; vzorek A1 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) – plná křivka, vzorek A2 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) – čárkovaná křivka

Na obr. 32 jsou porovnány koncentrační profily dusíku vzorků skupiny A. Maximální koncentrace dusíku u vzorku A1 dosahuje cca 16 at. % v hloubce 114 nm a u vzorku A2 cca 51 at. % v hloubce 42 nm. Je zřejmé, že s vyšší aplikovanou fluencí roste koncentrace implantované příměši. Z obrázku je dále zřejmé, že poloha absolutních maxim je odlišná, zatímco medián hodnot je přibližně shodný.



Obr. 33: Koncentrační profily uhlíku stanovené metodou RBS; vzorek A1 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) – plná křivka, vzorek A2 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) – čárkovaná křivka

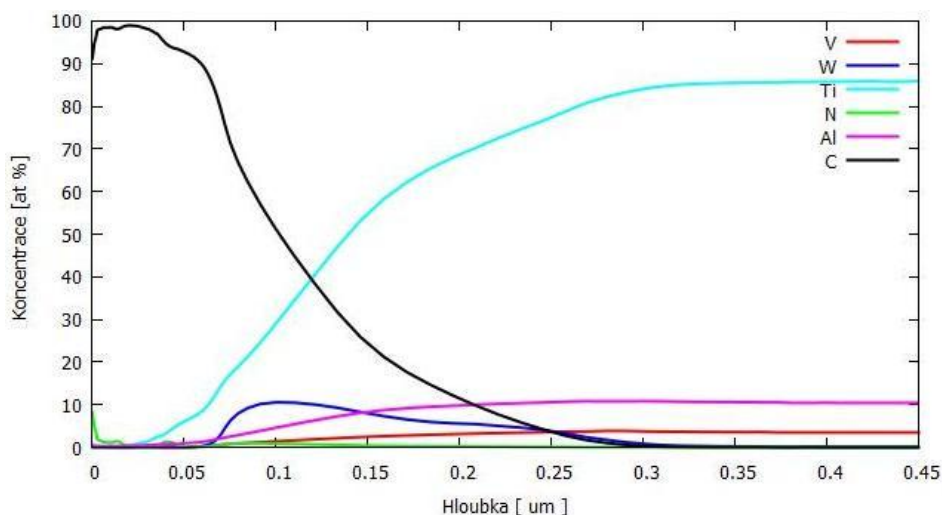
Z koncentračních profilů uhlíku na obr. 33 je viditelná relativně široká oblast mísení (až 140 nm resp. až 180 nm) vzhledem k tloušťce původní nanosené tenké uhlíkové vrstvy (40 nm). Oba profily se liší svým průběhem, maximální hloubkou penetrace i maximální koncentrací na povrchu vzorků. Detekovaná koncentrace uhlíku není na povrchu vzorku s vyšší aplikovanou fluencí dusíkových iontů (A2) majoritní a koncentrační profil je výrazně plošší.



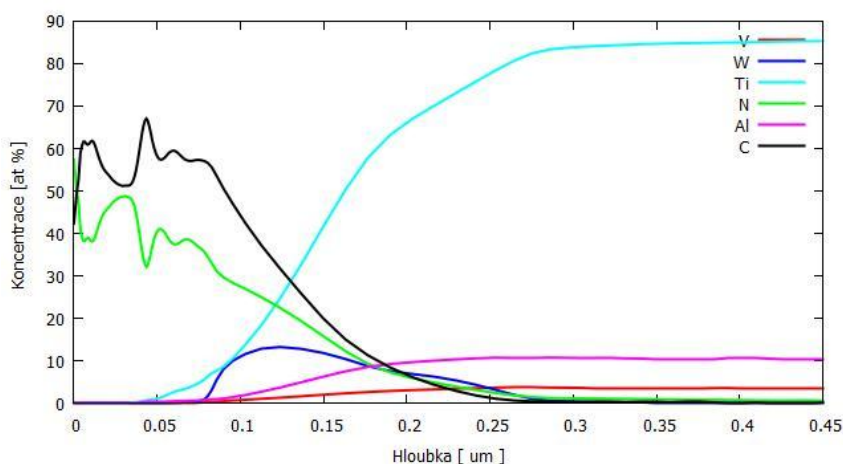
Obr. 34: Vzájemná korelace koncentračních profilů uhlíku a dusíku stanovených metodou RBS na vzorcích skupiny A; vzorek A1 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) – plné křivky, vzorek A2 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) – čárkované křivky

Na obr. 34 je celkové porovnání koncentračních profilů uhlíku a dusíku vzorků skupiny A. Je zde vidět, že u vzorku A2 (tj. vyšší aplikovaná fluence) byly oba vyšetřované prvky, na rozdíl od vzorku A1, detekovány ve větší hloubce pod povrchem.

Elementární chemické složení povrchové oblasti vzorků ve skupině B bylo vyšetřováno metodou GDOS. Obráz zastoupení vyšetřovaných prvků v povrchové oblasti vzorků je na obr. 35 a 36. Tyto výsledky byly prezentovány v [A2].



Obr. 35: Koncentrační profily prvkového zastoupení v povrchové oblasti vzorku B1 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současné bombardování Ar atomy) stanovené metodou GDOS



Obr. 36: Koncentrační profily prvkového zastoupení v povrchové oblasti vzorku B2 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současné bombardování N atomy) stanovené metodou GDOS

Z průběhu koncentračních profilů zkoumaných prvků vzorků skupiny B, které jsou na obr. 35 a 36, nejsou patrná rozhraní mezi substrátem, tranzitní wolframovou vrstvou a uhlíkovým filmem. U obou typů vzorků B1 i B2 tak došlo k výraznému promísení atomů povlaku (C a W) s atomy substrátu (Ti, Al, V). U vzorku B1 (obr. 35), kde byly použity Ar ionty je oblast mísení širší, o čemž vypovídá zejména koncentrační profil titanu, který byl detekován více při povrchu oproti vzorku B2, u kterého byly použity N ionty. Také hlouběji detekovaný uhlík může vypovídat o intenzivnějším mísení ve vzorku B1, jeho koncentrace však může být do jisté míry ovlivněna kráterovým efektem, stejně jako koncentrace ostatních prvků. Přestože byly u vzorku B1 použity asistující Ar ionty, byl detekován také dusík, který je zde kontaminant ze zbytkové atmosféry. Jeho koncentrace je ale velmi nízká, výraznější je jen na povrchu. Přítomnost argonu v povrchové oblasti vzorků nelze metodou GDOS určit, neboť metoda používá argon jako procesní plyn. U vzorku B2, kde byly použity asistující N ionty, se koncentrace dusíku v uhlíkové vrstvě pohybuje okolo 40 at. % (obr. 36).

8.1.2. Matematické modely koncentračních profilů

U vzorků skupiny A jsou v této podkapitole korelovány experimentálně stanovené koncentrační profily vyšetřovaných prvků s teoretickými koncentračními profily, které byly stanoveny analyticky nebo simulačními programy TRIM či TRIDYN. Tato porovnání jsou na obr. 38 – 41. Vzhledem k problematickému matematickému popisu dějů uskutečňujících se při depozici povlaku vzorků skupiny B nejsou jejich experimentální koncentrační profily korelovány. U vzorků skupiny C byl pomocí dynamické simulace programem TRIDYN simulován vývoj distribuce prvků vícekomponentního multivrstvého povlaku při implantaci

dusíkových atomů. Teoretickou distribuci komponent multivrstvého povlaku po simulované implantaci dusíkovými ionty ilustruje obr. 42.

Analytické modely koncentračních profilů

Pro stanovení teoretické distribuce implantované příměsi (atomů dusíku) bylo zvoleno často používané Gaussovo rozdělení. Četnost částic příměsi $N(x)$ ve směru osy x (normály povrchu) je možné vyjádřit aproximativním vztahem (25). V tomto vztahu je obecně směrodatná odchylka ΔR_p i střední hodnota R_p funkcí energie energetických atomů ($\Delta R_p = \Delta R_p(E)$, $R_p = R_p(E)$). Vzorke skupiny A byly bombardovány energetickými atomy dusíku o známé fluenci a energii. V iontovém zdroji je dusík ionizován a vznikají molekulární N_2^+ a atomární N^+ dusíkové ionty podle údajů výrobce zařízení TECVAC v poměru 3:1 [116]. Předpokládá se, že při dopadu molekulárního iontu na povrch vzorku dochází k jeho disociaci na dva atomy, mezi které se rozdělí původní energie 90 keV průměrně na poloviční hodnotu. Dochází tak k implantování atomů dusíku s energií (45 a 90) keV v poměru 6:1 resp. (2-3) : 1. V tabulkách dosahů energetických atomů různých prvků v různých materiálech [72] jsou tabelovány hodnoty ΔR_p a R_p pro různé energie iontů. V případě, že by se jednalo o implantaci do jednosložkového materiálu, bylo by možné použít tabelované hodnoty ΔR_p a R_p pro energii (45 a 90) keV a stanovit průběhy $N(x)$ podle vztahu (25). U vzorků skupiny A je však situace komplikována faktem, že dusíkové ionty pronikají přes uhlíkovou vrstvu do substrátu Ti6Al4V. Při průletu iontů uhlíkovou vrstvou dochází k energetickým ztrátám, o které se počáteční energie sníží na hodnoty, s nimiž ionty vstupují do substrátu z Ti slitiny. Situace byla částečně zjednodušena počítačovou simulací z programu TRIM, díky níž bylo stanoveno rozložení energií, s jakou ionty vystupují z uhlíkové vrstvy resp. vstupují do substrátu. Vzhledem k tomu, že ionty s energií 90 keV jsou minoritně zastoupeny (viz výše), byla simulace provedena pouze pro ionty s energií 45 keV. Na obr. 37 je znázorněno energetické spektrum, ve kterém energie (od 0 do 45) keV (tj. od 0 do E_{max}) přísluší určitému množství iontů resp. četnosti energií. Místo substrátu ze slitiny Ti6Al4V, který obsahuje 90 hm. % titanu, byl uvažován pouze titanový substrát. Pro tento substrát byly z tabulek dosahů [72] odečteny v daném rozsahu energií ΔR_p a R_p pro konkrétní hodnoty energie. Z tabelovaných hodnot ΔR_p a R_p byly interpolací získány vztahy (34) a (35).

$$\Delta R_p(E) = -0,022E^2 + 9,14E + 42,25 \quad [\text{nm}] \quad (34)$$

$$R_p(E) = -0,003E^2 + 17,64E + 19,99 \quad [\text{nm}] \quad (35)$$

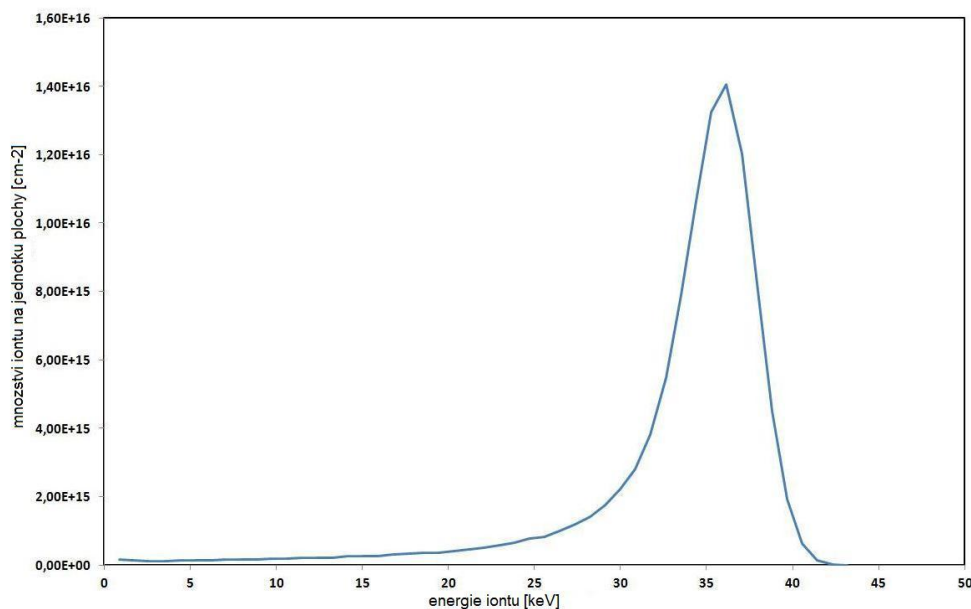
S použitím výrazů (34) a (35) je možné pro daný případ psát vztah (25) ve tvaru

$$N(x) = \int_0^{E_{max}} \frac{\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} dE}{\Delta R_p(E) \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - R_p(E))^2}{2\Delta R_p^2(E)} \right]. \quad (36)$$

Ve výrazu (36) vyjadřuje $\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E}$ četnost částic s určitou energií z intervalu $\langle 0; E_{max} \rangle$ vstupujících do Ti substrátu po průletu uhlíkové vrstvy, kde $E_{max} = 45$ keV. Tato četnost částic s určitou energií byla stanovena pomocí simulace z programu TRIM, jak je uvedeno výše a je znázorněna na obr. 37 pro fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ a tloušťku vrstvy 40 nm. V příloze 7 je porovnání této závislosti pro stejnou fluenci a energii dusíkových iontů pro uhlíkové vrstvy (20 a 40) nm. Z porovnání je zřejmé, že rozložení energií ovlivňuje tloušťka uvažované vrstvy a že s vyšší tloušťkou se maximum četnosti implantovaných iontů posouvá k nižším energiím. Integrací vztahu (36) se získá průběh četnosti implantované příměsi v Ti substrátu. Koncentrační profil $c(x)$ v at. % ze spočtené distribuce četnosti implantované příměsi je možné vyjádřit vztahem

$$c(x) = \frac{N(x)}{\rho + N(x)} \cdot 100, \quad (37)$$

kde ρ je počet atomů Ti v objemové jednotce.



Obr. 37: Rozložení energií s jakou ionty vstupují do Ti substrátu po průletu uhlíkovou vrstvou o tloušťce 40 nm

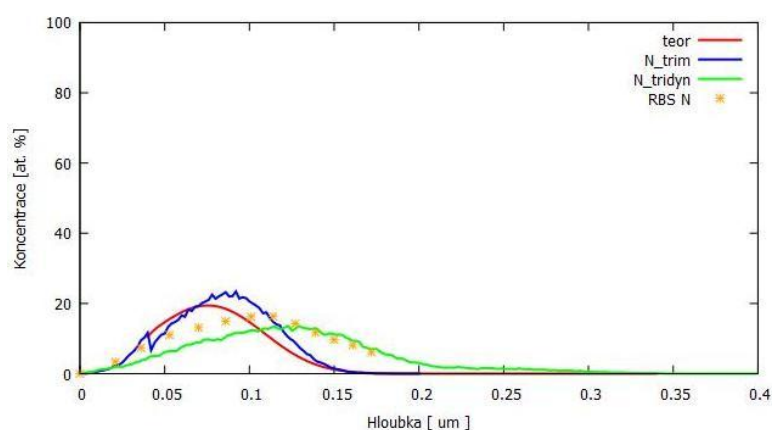
Počítačové simulace koncentračních profilů

Ke stanovení teoretických koncentračních profilů sledovaných prvků byly použity simulační programy TRIM a TRIDYN.

Program TRIM (the Transport of Ions in Matter) umožňuje simulovat distribuci implantované příměsi do materiálů skládajících se až z osmi různých komponent. Při výpočtech jsou využívány algoritmy metody Monte Carlo. Jsou propočítávány nejenom dráhy implantovaných atomů, ale také interagujících atomů terče a jejich energetické úbytky resp. přírůstky. To umožňuje předpovídat rozprašování terče, rozložení implantované příměsi a složek substrátu a také, v případě navolené malé tloušťky terče, rozložení energií, s jakými ionty z terče při průletu vyletují. Tento program zanedbává dynamickou změnu chemického složení substrátu, ke které ve skutečnosti při iontové implantaci dochází. Z tohoto důvodu je vhodný pro použití nižších fluencí, které se aplikují např. při implantaci do polovodičů.

Program TRIDYN je nadstavba programu TRIM. Při simulaci bere navíc v úvahu dynamickou změnu chemického složení terče. Z tohoto důvodu je vhodnější pro simulace distribuce implantované příměsi při větších fluencích. Program umožňuje použít kombinaci až pěti složek (tzn. druhů implantovaných atomů a složek terče). Volba energie a úhlu dopadu částice je samozřejmostí. Teplotní vlivy a difuzní efekty jsou programem zanedbávány.

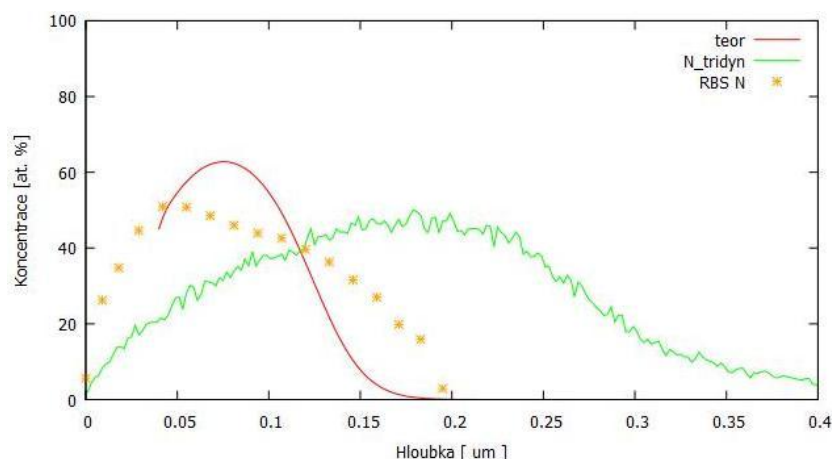
Simulace byly provedeny s odpovídajícím nastavením parametrů, s jakými byly provedeny experimenty. U vzorku ve skupině A byly nastaveny kolmý dopad iontů, zastoupení iontů s energiemi (45 a 90) keV v poměru 6:1, terč z Ti6Al4V s uhlíkovou vrstvou 40 nm a odpovídající fluence. Při simulaci distribuce komponent multivrstvého povlaku bylo nastavení shodné jako pro skupinu A, pouze terč se skládal z jednotlivých nanovrstev podle schématu na obr. 31.



Obr. 38: Porovnání experimentálního koncentračního profilu dusíku vzorku A1 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) stanoveného metodou RBS – (RBS N) s analyticky vyjádřeným koncentračním profilem dusíku – (teor) a se simulacemi koncentračního profilu dusíku ze simulačního programu TRIDYN – (N tridyn) a TRIM – (N trim)

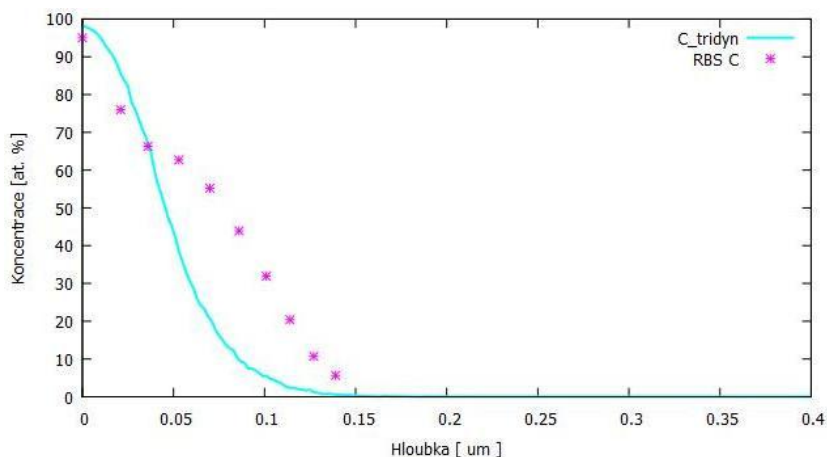
Z porovnání na obr. 38 jsou patrné rozdíly jak mezi jednotlivými teoretickými koncentračními profilem navzájem, tak mezi nimi a experimentálně stanoveným koncentračním profilem.

Analyticky vyjádřený koncentrační profil a koncentrační profil ze simulace TRIM mají podobný průběh, přestože se mírně liší polohou i hodnotou maxim. Polohy maxim (R_p) obou teoretických profilů jsou posunuty více k povrchu oproti experimentu. Maximální hodnoty koncentrace jsou vyšší než u experimentu a experimentální koncentrační profil je plošší a sahá více do hloubky podobně jako teoretický koncentrační profil simulovaný programem TRIDYN, který uvažuje dynamickou změnu chemického složení substrátu. Polohy maxim experimentálního a teoretického koncentračního profilu z programu TRIDYN se liší jen mírně a experimentálně naměřená koncentrace je blíže k povrchu vyšší.



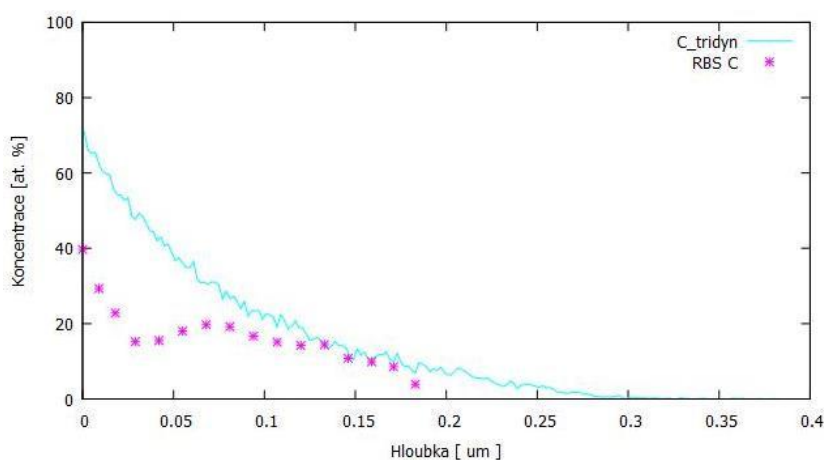
Obr. 39: Porovnání experimentálního koncentračního profilu dusíku vzorku A2 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) stanoveného metodou RBS – (RBS C) s analyticky vyjádřeným koncentračním profilem dusíku – (teor) a se simulací koncentračního profilu dusíku ze simulačního programu TRIDYN – (C tridyn)

Na obr. 39 je porovnání experimentálního koncentračního profilu s teoretickými koncentračními profilemi pro případ vyšší aplikované fluence. Je zde vidět výrazná neshoda mezi polohami maxim experimentálního koncentračního profilu a profilu ze simulačního programu TRIDYN, na rozdíl od případu s šestkrát nižší fluencí (obr. 38). Poloha maxima simulovaného profilu je posunuta výrazně více do hloubky substrátu na rozdíl od experimentu a plocha pod křivkou, která vyjadřuje množství implantované příměsi, je větší. Analyticky vyjádřený koncentrační profil má zde s experimentem větší shodu. Přesto je experimentální koncentrační profil plošší s posunutou polohou maxima více k povrchu a koncentrace směrem k povrchu a do hloubky je vyšší.



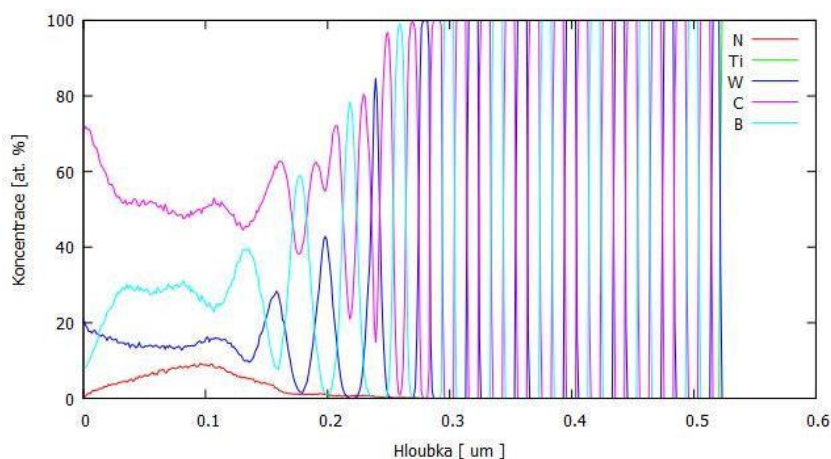
Obr. 40: Porovnání experimentálního koncentračního profilu uhlíku vzorku A1 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) stanoveného metodou RBS – (RBS C) se simulací koncentračního profilu uhlíku ze simulačního programu TRIDYN – (C tridyn)

Experimentální koncentrační profil uhlíku naměřený na vzorku s nižší fluencí (A1 - $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) má podobný průběh jako teoretický koncentrační profil z programu TRIDYN (obr. 40). Maximální hloubka penetrace i koncentrace na povrchu se přibližně shodují. Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace jsou směrem do substrátu od hloubky cca 40 nm vyšší než teoretické.



Obr. 41: Porovnání experimentálního koncentračního profilu uhlíku vzorku A2 (40 nm C vrstva, implantace N atomů o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) stanoveného metodou RBS – (RBS C) s matematickou simulací koncentračního profilu uhlíku ze simulačního programu TRIDYN – (C tridyn)

Z porovnání experimentálního koncentračního profilu uhlíku s teoretickým koncentračním profilem na obr. 41 je patrný odlišný průběh. Experimentální koncentrační profil je celkově plošší. Neshoda je zejména při povrchu, kde byla zjištěna nižší koncentrace oproti teoretickým hodnotám.



Obr. 42: Teoretická distribuce komponent multivrstvého povlaku po implantaci dusíkovými atomy s energií 90 keV o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ simulovaná programem TRIDYN

Ze simulované implantace N atomů do multivrstvého povlaku je patrná oblast výrazného mísení komponent jednotlivých nanovrstev až do hloubky cca 0,2 μm (obr. 42). Simulovaný iontový bombard vyvolal transformaci nespojitého spektra koncentrací jednotlivých prvků multivrstvy. V rámci dosahu iontů se promísily jednotlivé složky, což je charakterizováno spojitým průběhem jejich koncentrací.

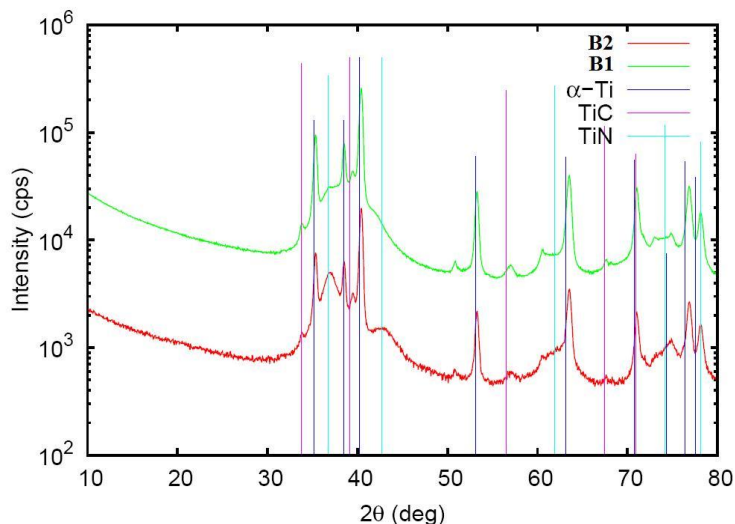
8.2. Fázové složení

U všech skupin připravených vzorků bylo vyšetřováno fázové složení rentgenovou difrakcí.

Měření na vzorcích skupiny A bylo provedeno na difraktometru X'Pert Pro od firmy PANalytical. Byla použita geometrie s paralelním svazkem s úhlem dopadu 3° . Záření bylo Co s vlnovou délkou 0,1789 nm. U vzorků byl pozorován intersticiálně umístěný dusík Ti(+N). Kromě intersticiálně umístěného dusíku byla pozorována také fáze TiN. Z difrakčních diagramů se podařilo u vzorků skupiny A také stanovit procentuální zastoupení identifikovaných fází, které je uvedeno v tabulce 8.

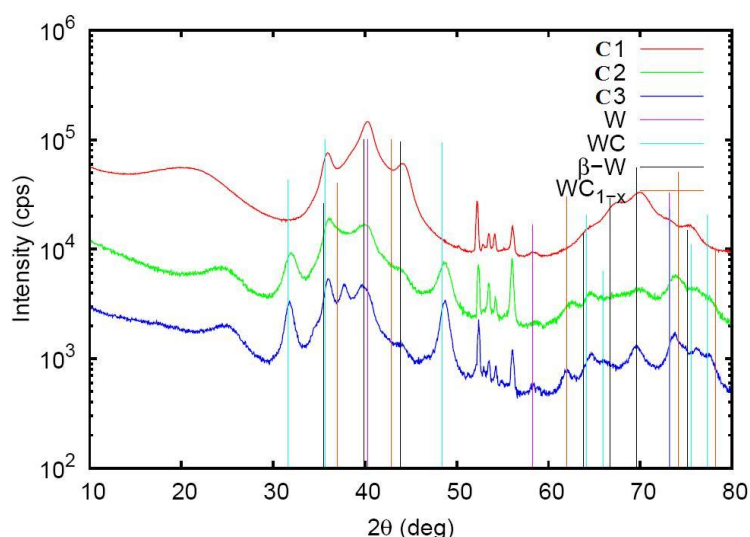
Tabulka 8: Zastoupení fází v povrchové oblasti vzorků skupiny A

vzorky	A1 (40 nm C vrstva, bombard N atomy o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)	A2 (40 nm C vrstva, bombard N atomy o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)
Ti (+N) [hm. %]	20	12
TiN [hm. %]	11	49



Obr. 43: Difrakční diagramy vzorků skupiny B

Difrakční diagramy pořízené metodou XRD na vzorcích skupiny B jsou na obr. 43. Byla provedena kvalitativní analýza fázového složení. U obou druhů vzorků B1 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současné bombardování Ar atomy) i B2 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současné bombardování N atomy) byla identifikována jak fáze TiC, tak TiN. U vzorku B1, u kterého byly použity Ar asistující ionty, nejsou difrakční linie příslušející fázi TiN tak výrazné jako u vzorku B2, u kterého byly použity N ionty. Kromě těchto fází byla identifikována také titanová struktura α -Ti. Výsledky fázové analýzy vzorků skupiny B byly publikovány v [A1].



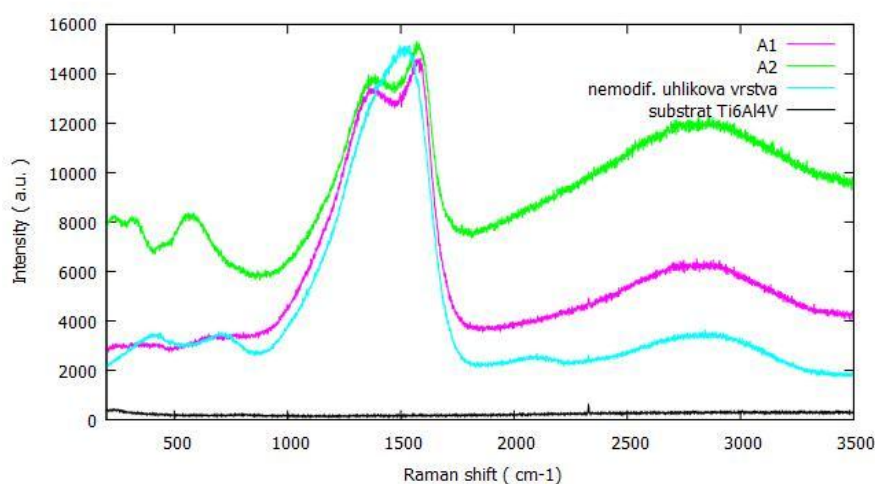
Obr. 44: Difrakční diagramy vzorků skupiny C

Z difrakčních záznamů vzorků skupiny C (obr. 44) je patrná jednoznačná odlišnost ve struktuře jednotlivých vzorků C1, C2 a C3. Přestože byl na vzorcích skupiny C nanesen

vícekomponentní mutivrstvý povlak skládající se z vrstviček W, B a C, byly z difrakčních linií jednoznačně identifikovány pouze různé formy wolframu a karbidu wolframu. Kvalitativní difrakční analýza prokázala, že vzorek C1, který nebyl modifikovaný iontovým svazkem, obsahuje převážně nevázaný wolfram W a β -W. Oproti vzorkům C2 a C3 byl u vzorku C1 zaznamenán velmi široký pás, který by mohl náležet neuspořádanému uhlíku. U vzorku C2 je šířka tohoto pásu přibližně třetinová s posunutou polohou maxima podobně jako u vzorku C3, což by mohlo ukazovat na vyšší míru uspořádanosti uhlíku. U vzorků C2 a C3, které byly modifikovány iontovým svazkem, jsou pozorovány difrakční linie příslušející stechiometrickému WC a podstechiometrickému WC_{1-x} . U vzorku C3, který byl implantovaný za zvýšené teploty, jsou difrakční linie příslušející těmto fázím výraznější oproti vzorku C2.

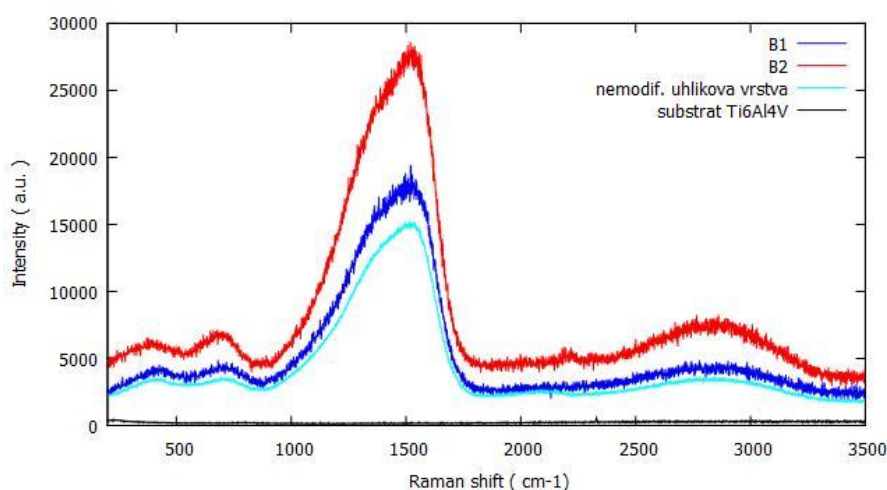
8.3. Atomové vazby

Míra uspořádanosti atomů a charakter vrstev na vzorcích skupin A (tenká C vrstva a následná implantace N atomy při zvýšené teplotě) a B (C vrstva s W podvrstvou a současné bombardování Ar nebo N atomy) byly vyšetřovány Ramanovou spektroskopií. Ramanova spektra povrchové oblasti modifikovaných vzorků v dané skupině jsou vždy vynesena se spektry nemodifikované pouze napařené 40 nm tlusté vrstvy uhlíku a čistého nemodifikovaného substrátu. Ramanova spektra jednotlivých skupin vzorků jsou na obrázcích 45 a 46. Vzhledem k tomu, že se v obou skupinách vzorků jedná o povlaky na bázi uhlíku, které byly připravovány za různých podmínek (viz tab. 7), jsou jejich Ramanova spektra vzájemně porovnána na obrázku 47.



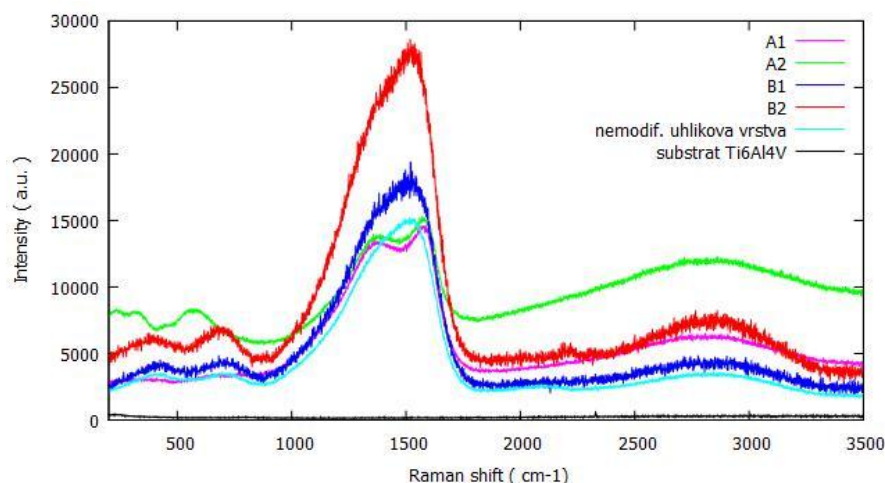
Obr. 45: Ramanova spektra vzorků skupiny A, vzorku s napařenou uhlíkovou vrstvou bez modifikace iontovým svazkem a nemodifikovaného substrátu

Ramanova spektra vzorků skupiny A (40 nm C vrstva implantovaná N atomy s fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A1 nebo s fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A2 při zvýšené teplotě) mají ostrý pás v okolí vlnočtu 1500 cm^{-1} se dvěma výraznými lokálními maximy, jejichž polohy jsou na vlnočtu 1360 cm^{-1} a 1585 cm^{-1} (obr. 45). Oba vzorky A1 i A2 mají velmi podobná Ramanova spektra, která jsou typická pro povlaky na bázi uhlíku resp. DLC. Lokální maximum na vlnočtu 1360 cm^{-1} odpovídá píku D a lokální maximum na vlnočtu 1585 cm^{-1} odpovídá píku G. Oba píky jsou charakteristické pro povlaky DLC. Pík D (disorder) charakterizuje směs diamantových a grafitických vazeb (vazebné konfigurace sp^3 a sp^2) a pík G (graphitic) grafitické uspořádání uhlíkových atomů (vazebné konfigurace sp^2). Nemodifikovaná uhlíková vrstva má lokální maximum na vlnočtu 1535 cm^{-1} , které odpovídá píku G. U nemodifikovaného substrátu nebylo naměřeno v rozsahu vlnočtu žádné zvýšení signálu, což potvrzuje fakt, že se jedná o nemodifikovaný kovový materiál.



Obr. 46: Ramanova spektra vzorků skupiny B, vzorku s napařenou uhlíkovou vrstvou 40 nm bez modifikace a nemodifikovaného substrátu

Ramanova spektra vzorků skupiny B (130 nm C vrstva, 20 nm W podvrstva a současné bombardování Ar atomy – B1 nebo N atomy – B2) mají podobný průběh navzájem i se spektrem nemodifikované tenké uhlíkové vrstvy a shodují se i polohy výrazného maxima na vlnočtu 1535 cm^{-1} , jak je patrné z obr. 46. Kromě tohoto výrazného maxima odpovídajícímu píku G, je u vzorků B1 i B2 patrný nevýrazný zlom na vlnočtu cca 1350 cm^{-1} odpovídající superponovanému píku D. Tyto výsledky byly publikovány v [A1, A2].



Obr. 47: Vzájemná korelace Ramanových spekter vzorků skupiny A a B včetně vzorku s napařenou uhlíkovou vrstvou 40 nm bez modifikace iontovým svazkem a nemodifikovaného substrátu

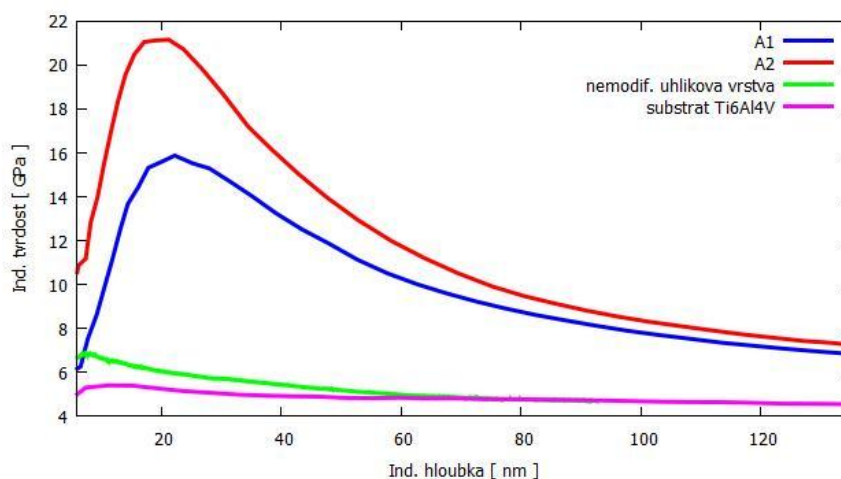
Z porovnání Ramanových spekter vzorků skupiny A, B a nemodifikované tenké uhlíkové vrstvy (obr. 47) je zřejmé, že Ramanova spektra si jsou navzájem v každé skupině vzorků podobná a naopak spektra jednotlivých skupin se od sebe nápadně liší. U vzorků skupiny B je výrazný pík G, který ukazuje na převažující grafitickou strukturu vytvořených povlaků, jejichž Ramanovo spektrum je podobné spektru nemodifikované napařené uhlíkové vrstvy. Vzorky ve skupině A mají výrazný pík D i G. To ukazuje na fakt, že atomy uhlíku u vzorků skupiny A vykazují nižší míru uspořádanosti s vyšším poměrem vazebných konfigurací sp^3 .

8.4. Mechanické vlastnosti

Z mechanických vlastností byly vyšetřovány nanoindentační metodou indentační tvrdost a redukovaný modul pružnosti. Nanoindentačnímu testu byly podrobeny pouze vzorky ve skupinách A a B. Hodnoty vyšetřovaných mechanických vlastností jednotlivých vzorků jsou pro přehlednot shrnuty v tabulce 9 na konci této podkapitoly.

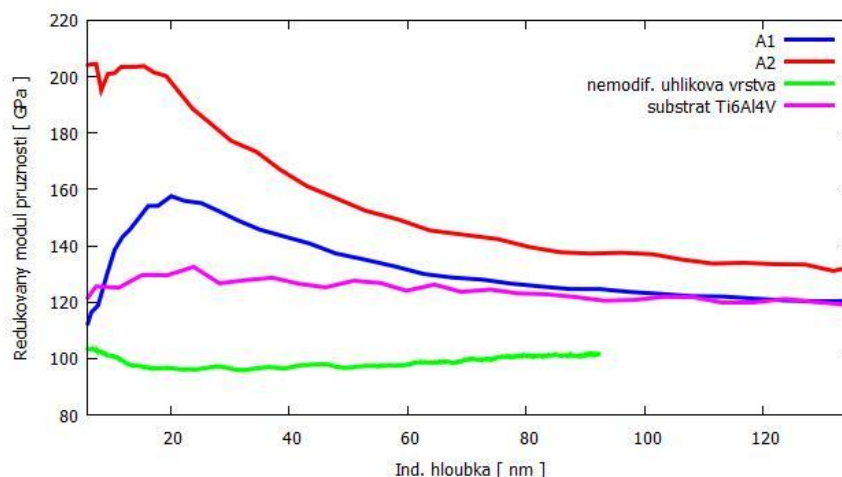
Nanoindentace vzorků skupiny A (40 nm C vrstva implantovaná N atomy s fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A1 nebo s fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A2 při zvýšené teplotě) byla provedena na zařízení Hysitron TI 950 TriboIndenterTM. Pro vytvoření hloubkového profilu vyšetřovaných mechanických vlastností byl použit mód partial unloading složený ze 117 cyklů. Každý cyklus se skládal ze zatěžovacího, konstantního a odlehčovacího silového segmentu, které byly vykonány v předepsaném čase (1x1x1 sekunda každý segment). Bylo nastaveno maximální normálové zatížení 5000 μN . Použitým indentorem byl diamantový Berkovichův hrot, který má tvar trojboké pyramidy s vrcholovým úhlem $142,3^\circ$. Na každém vzorku bylo

provedeno 12 indentů v matici 3x4. Vzdálenost mezi jednotlivými indenty v matici byla 10 μm . Byly vyhodnoceny závislosti indentační tvrdosti H_{IT} a redukovaného modulu pružnosti E_r v závislosti na indentační hloubce h_c . Tyto závislosti mechanických vlastností vzorků skupiny A jsou znázorněny na obr. 48 a 49, kde jsou zároveň porovnány se závislostmi mechanických vlastností nemodifikovaného substrátu a vzorku s nanosenou tenkou uhlíkovou vrstvou (40 nm) bez modifikace iontovým svazkem. Při vyšetřování mechanických vlastností povrchu nemodifikovaného substrátu byl použit stejný mód a parametry jako pro vzorky ve skupině A (viz výše) a při vyšetřování mechanických vlastností povrchu vzorku s nanosenou tenkou uhlíkovou vrstvou bez modifikace iontovým svazkem byl použit mód a parametry jako pro vzorky ve skupině B, které jsou popsány níže.



Obr. 48: Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny A (40 nm C vrstva implantovaná N atomy s fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A1 nebo s fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A2 při zvýšené teplotě), vzorku s napařenou uhlíkovou vrstvou 40 nm bez modifikace iontovým svazkem a nemodifikovaného substrátu

Z průběhů na obr. 48 je zřejmé, že maximální hodnoty indentační tvrdosti povrchu vzorků skupiny A značně převyšují maximální hodnoty naměřené na vzorku s napařenou uhlíkovou vrstvou bez modifikace iontovým svazkem a na nemodifikovaném substrátu. Maxima indentační tvrdosti vzorků skupiny A jsou také posunuta více do hloubky oproti referenčním vzorkům. Maximum indentační tvrdosti 21 GPa bylo naměřeno v rozmezí indentačních hloubek (17 - 21) nm na vzorku A2, u něhož byla vyšší aplikovaná fluence. U vzorku A1 byla maximální indentační tvrdost 15,9 GPa v hloubce 22 nm. U vzorku s pouze napařenou uhlíkovou vrstvou bez další modifikace byla naměřena maximální indentační tvrdost 6,8 GPa v rozmezí indentačních hloubek (7 - 8) nm a u nemodifikovaného substrátu 5,3 GPa v rozmezí indentačních hloubek (7 - 11) nm.

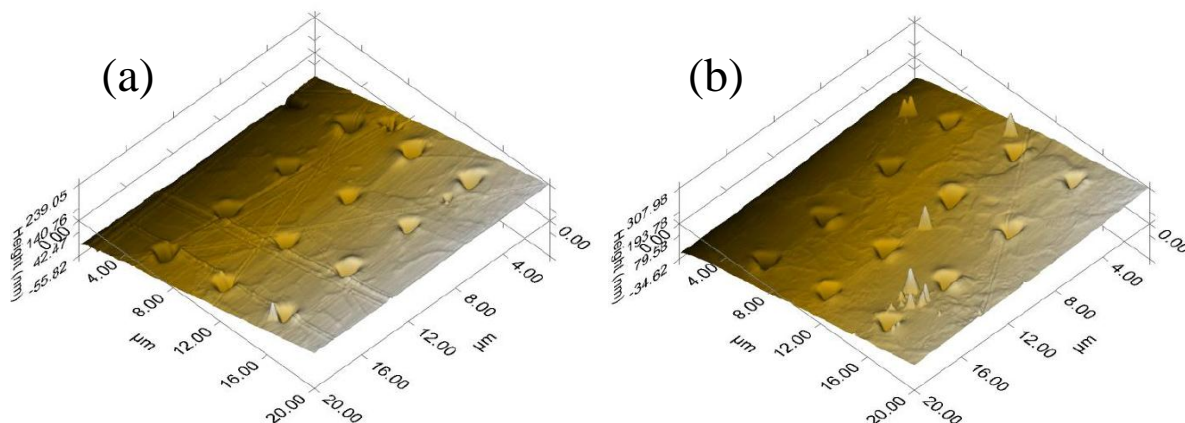


Obr. 49: Hloubkové profily redukovaného modulu pružnosti vzorků skupiny A (40 nm C vrstva implantovaná N atomy s fluencí $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A1 nebo s fluencí $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – A2 při zvýšené teplotě), vzorku s napařenou uhlikovou vrstvou 40 nm bez modifikace iontovým svazkem a nemodifikovaného substrátu

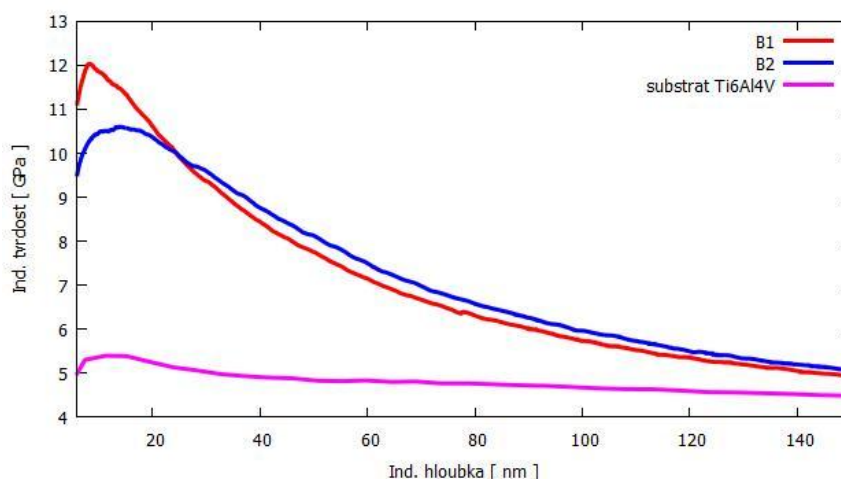
Na obr. 49 jsou porovnány hloubkové profily redukovaného modulu pružnosti vzorků skupiny A a referenčních vzorků. Z obrázku je zřejmé, že průběhy změřené na všech vzorcích kromě nemodifikovaného substrátu mají jedno výrazné maximum v blízkosti povrchu. Průběh redukovaného modulu pružnosti naměřený na nemodifikovaném substrátu je relativně plochý a má více nevýrazných lokálních maxim a minim. Jeho maximální hodnota je 132,5 GPa v indentační hloubce 24 nm. U vzorku A1 byla naměřena maximální hodnota redukovaného modulu pružnosti 157,6 GPa v indentační hloubce 20 nm a u vzorku A2 203,5 GPa v rozmezí indentačních hloubek (11 - 15) nm. Vzorek s napařenou uhlikovou vrstvou bez modifikace iontovým svazkem má maximum redukovaného modulu pružnosti 103 GPa v indentační hloubce 7 nm a je celkově nižší než modul pružnosti substrátu, jehož střední hodnota je 122,6 GPa.

Nanoindentační test vzorků skupiny B (130 nm C vrstva, 20 nm W podvrstva a současné bombardování Ar atomy – B1 nebo N atomy – B2) a vzorku s napařenou uhlikovou vrstvou (40 nm) bez modifikace iontovým svazkem byl proveden na zařízení Hysitron TI 950 TriboIndenter™. Pro vytvoření hloubkových profilů indentační tvrdosti a redukovaného modulu pružnosti byl použit dynamický mód CMX (Continuous measurement of X) s maximální indentační silou $P_{max} = 5000 \mu\text{N}$ a s předepsanou frekvencí $f = 220 \text{ Hz}$. V módu CMX, který slouží pro kontinuální zaznamenávání závislosti normálového zatížení na hloubce vtisku, je během zatěžování na maximální hodnotu indenter zároveň odlehčován s předepsanou frekvencí. Použitým indentorem byl diamantový Berkovichův hrot, který má tvar trojboké pyramidy s vrcholovým úhlem $142,3^\circ$. Na vzorcích bylo provedeno 12 indentů

v matici 3x4. Vzdálenost mezi jednotlivými indenty v matici byla 5 μm . Snímky testované oblasti povrchu vzorků skupiny B jsou na obr. 50. Z indentačních křivek byly vyhodnoceny průběhy indentační tvrdost H_I a redukovaného modulu pružnosti E_r v závislosti na indentační hloubce h_I . Tyto závislosti jsou na obr. 51 a 52.

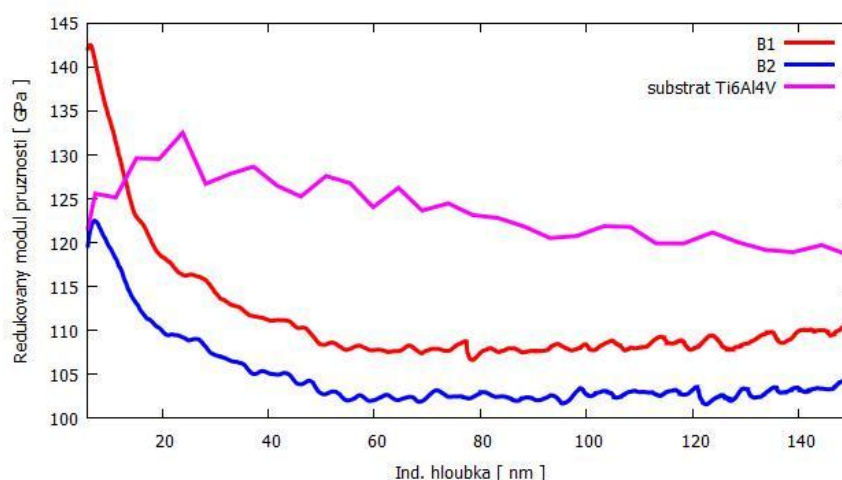


Obr. 50: Snímky testované oblasti povrchu vzorků skupiny B; (a) – vzorek B1 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současné bombardování Ar atomy), (b) – vzorek B2 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současné bombardování N atomy)



Obr. 51: Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny B (130 nm C vrstva, 20 nm W podvrstva a současné bombardování Ar atomy – B1 nebo N atomy – B2) a nemodifikovaného substrátu

Z průběhů indentační tvrdosti na obr. 51 je zřejmé, že modifikací povrchu vzorků ve skupině B došlo k více než dvojnásobnému nárůstu indentační tvrdosti oproti nemodifikovanému substrátu. Nejvyšší indentační tvrdost 12 GPa byla naměřena v indentační hloubce 8 nm na vzorku B1, při jehož modifikaci byly použity Ar atomy. U vzorku B2, kde byly použity N atomy, byla naměřena maximální indentační tvrdost 10,5 GPa v rozmezí indentačních hloubek (13 - 18) nm. Výsledky byly publikovány v [A1, A2].



Obr. 52: Hloubkové profily redukovaného modulu pružnosti vzorků skupiny B (130 nm C vrstva, 20 nm W podvrstva a současné bombardování Ar atomy – B1 nebo N atomy – B2) a nemodifikovaného substrátu

Naměřené hodnoty redukovaného modulu pružnosti vzorků skupiny B (obr. 52) jsou nižší oproti hodnotám získaným z měření nemodifikovaného substrátu. Pouze u vzorku B1, při jehož modifikaci byly použity Ar atomy, dosahuje redukovaný modul pružnosti v indentačních hloubkách do 12 nm vyšších hodnot oproti nemodifikovanému substrátu. Maximální hodnota redukovaného modulu pružnosti vzorku B1 je 143 GPa v indentační hloubce 7 nm a vzorku B2 122 GPa v rozmezí indentačních hloubek (7 - 8) nm.

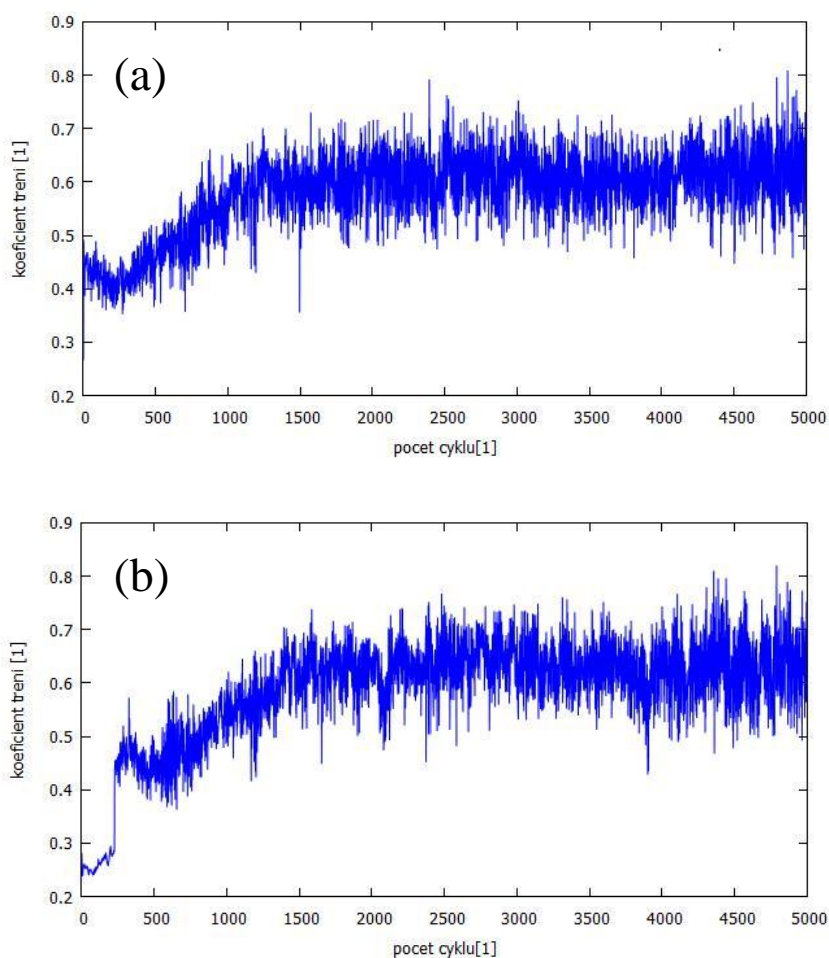
Tabulka 9 shrnuje výsledky vyšetřovaných mechanických vlastností povrchové oblasti jednotlivých vzorků.

Tabulka 9: Vyšetřované mechanické vlastnosti jednotlivých vzorků

vzorky	Nemodif substrát	Vzorek s nemodif. C vrstvou (40nm)	A1 (40 nm C, bombard N atomy, fluence $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)	A2 (40 nm C, bombard N atomy, fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)	B1 (20 nm W, 130 nm C, bombard Ar atomy)	B2 (20 nm W, 130 nm C, bombard N atomy)
Max. ind. tvrdost [GPa]	5,3	6,8	15,9	21	12	10,5
Ind. hloubka [nm]	7 - 11	7 - 8	22	17 - 21	8	13 - 18
Max. red. modul [GPa]	132,5	103	157,6	203,5	143	122
Ind. hloubka [nm]	24	7	20	11 - 15	7	7 - 8

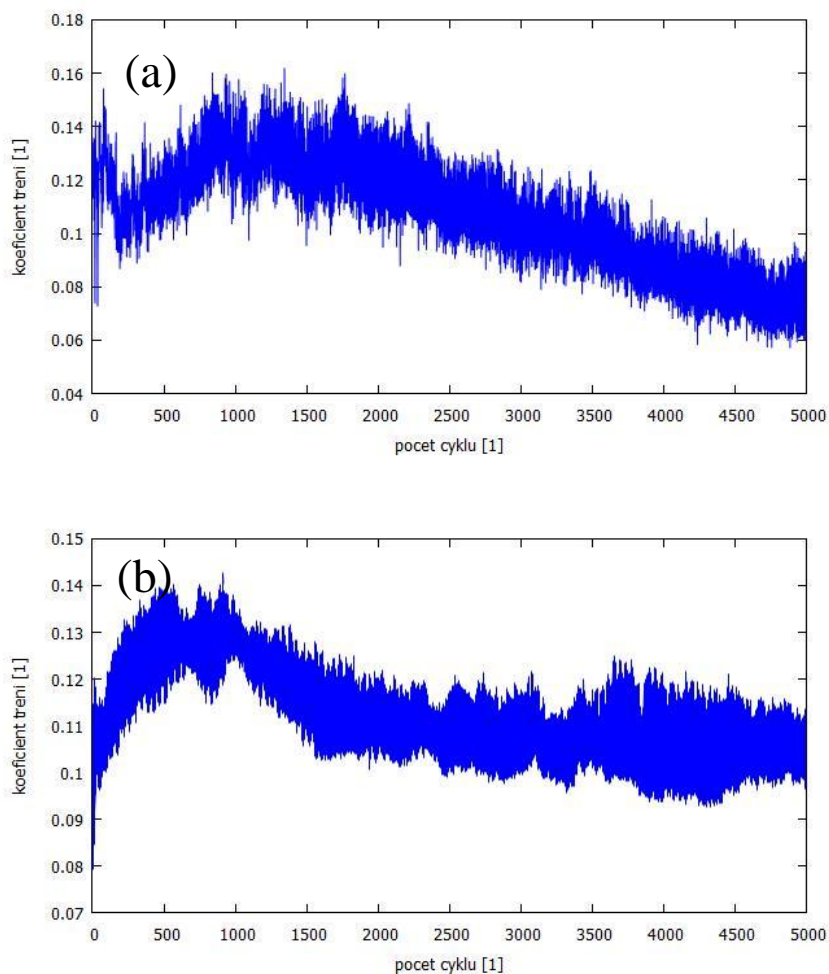
8.5. Tribologické vlastnosti

Z tribologických vlastností modifikovaných vzorků byly vyšetřovány třecí vlastnosti charakterizované koeficientem tření μ . Koeficient tření byl u všech skupin vzorků vyšetřován na tribometru pin-on-disc za podmínek suchého tření ve vzdušné atmosféře bez lubrikantu. Protikusem byla kulička z oceli 100Cr6 o průměru 6 mm. Aplikované normálové zatížení bylo (1, 2 nebo 5) N. Hodnoty koeficientu tření zjištěné za daných podmínek u jednotlivých vzorků včetně referenčního (nemodifikovaného substrátu) jsou shrnuty v tabulce 10 a závislosti koeficientu tření na počtu cyklů pro jednotlivé vzorky ilustrují obr. 53 až 56.



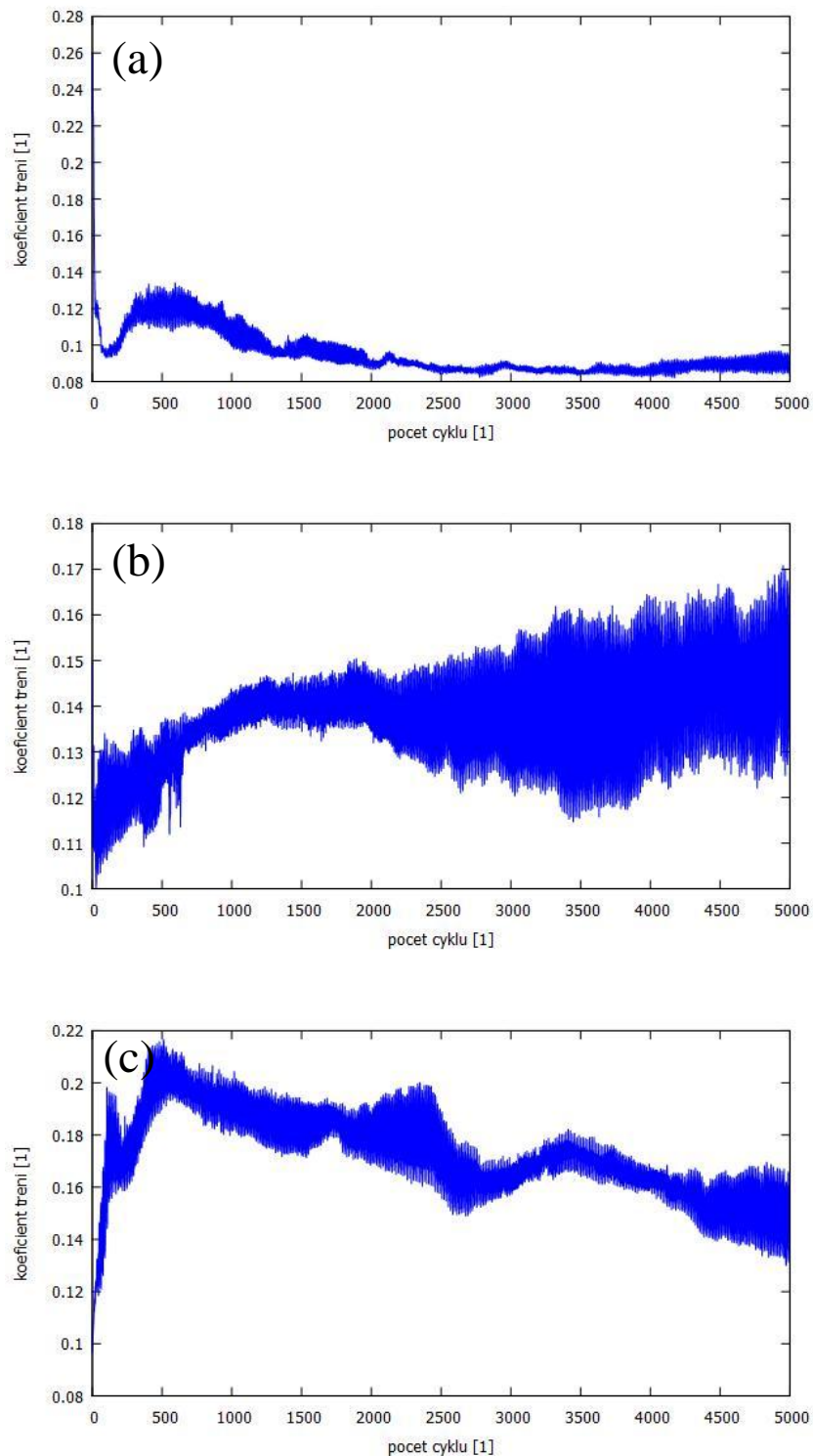
Obr. 53: Průběh koeficientu tření vzorků skupiny A při normálovém zatížení 2 N; (a) – vzorek A1 (40 nm C vrstva, bombard N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), (b) – vzorek A2 (40 nm C vrstva, bombard N atomů o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)

Z průběhů koeficientu tření vzorků skupiny A, které jsou na obr. 53, není patrná prakticky žádná fáze záběhu. Počáteční hodnota koeficientu tření vzorku A1 (obr. 53 (a)) je 0,45 a vzorku A2 (obr. 53 (b)) 0,25. U obou typů vzorků dochází po cca 1000 cyklech k nárůstu koeficientu tření na hodnotu přibližně 0,6. U vzorku A2 (vyšší aplikované fluence) je patrný skokový nárůst, zatímco u vzorku A1 pozvolný.



Obr. 54: Průběh koeficientu tření vzorků skupiny B při normálovém zatížení 1 N;
(a) – vzorek B1 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současný bombard Ar atomy),
(b) – vzorek B2 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současný bombard N atomy)

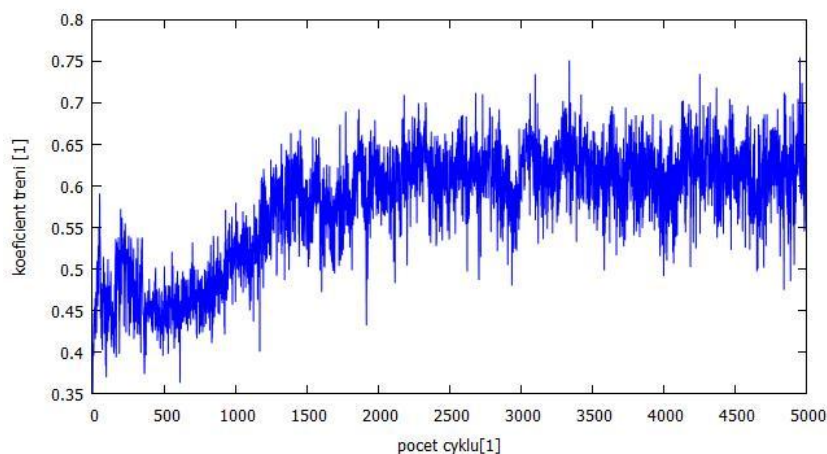
Z průběhů koeficientu tření vzorků skupiny B (obr. 54) je patrná fáze záběhu charakteristická počátečním nárůstem koeficientu tření a jeho následným poklesem. U vzorku B1 (obr. 54 (a)) je tento pokles pozvolný a trvá až do konce testu. Minimální hodnota koeficientu tření 0,08 byla dosažena na konci testu. U vzorku B2 (obr. 54 (b)) se fáze záběhu ustálila po cca 1700 cyklech a hodnota koeficientu tření 0,11 zůstala přibližně konstantní až do konce testu. Tyto výsledky jsou uvedeny v [A1].



Obr. 55: Průběh koeficientu tření vícekomponentního multivrstvého povlaku při aplikovaném normálovém zatížení 5N; vzorek nemodifikovaný (C1) – (a), modifikovaný bombardem N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ za nízké teploty (C2) – (b) a za zvýšené teploty (C3) – (c)

Charakter průběhu koeficientu tření multivrstvého povlaku je patrně závislý na dodatečném zpracování, jak je vidět z obr. 55. Na záznamu průběhu koeficientu tření nemodifikované multivrstvy (vzorek C1 – obr. 55 (a)) je dobře viditelná fáze záběhu, po které dojde k ustálení

koeficientu tření na přibližně konstantní hodnotu. Koeficient tření je velmi nízký, jeho hodnota je cca 0,09. Multivrstvy, které byly modifikovány iontovým svazkem (vzorky C2 a C3) vykazují neustálý průběh koeficientu tření. U obou modifikovaných multivrstvých povlaků dosahuje koeficient tření na konci testu hodnoty přibližně 0,14. U vzorku C2 (obr. 55 (b)) má koeficient tření spíše rostoucí charakter, na rozdíl od vzorku C3 s klesajícím charakterem, který byl modifikovaný iontovým svazkem za zvýšené teploty.



Obr. 56: Průběh koeficientu tření nemodifikovaného substrátu Ti6Al4V při normálovém zatížení 2N

Ze záznamu koeficientu tření nemodifikovaného substrátu, který je na obr. 56, je viditelná počáteční fáze, ve které má koeficient tření hodnotu 0,45. Po cca 600 cyklech dochází k jeho nárůstu až na hodnotu cca 0,6, na které se ustálí a je přibližně konstantní až do konce testu.

Tabulka 10: Koeficient tření jednotlivých vzorků zaznamenaný na konci třecího testu

vzorky	Nemodif. substrát	A1 (40 nm C, implantace N atomů, fluence $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)	A2 (40 nm C, implantace N atomů, fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)	B1 (20 nm W, 130 nm C, bombard Ar atomy)	B2 (20 nm W, 130 nm C, bombard N atomy)	C1 (W, C, B nemodif. multivrstva)	C2 (W, C, B multivrstva, implantace N atomů)	C3 (W, C, B multivrstva, implantace N atomů při zvýšené teplotě)
Koeficient tření [1]	0,6	0,6	0,6	0,08	0,11	0,09	0,14	0,14
Normálové zatížení [N]	2	2	2	1	1	5	5	5

9. Diskuze

V této kapitole jsou diskutovány výsledky z kapitoly 8. Jsou zde dány do souvislosti fyzikální a užité vlastnosti vyšetřovaných povrchů. Kapitola je členěna do nečíslovaných odstavců týkajících se konkrétní vyšetřované vlastnosti určité skupiny nebo skupin vzorků s možným prolínáním se s vlastnostmi jinými.

Analýza chemického složení vzorků skupiny A i B ukázala, že se atomy povlaků nacházejí ve větších hloubkách, než je samotná původní tloušťka povlaku. To ukazuje, že dochází k migraci atomů z povlaku do substrátu. Migrace probíhá zřejmě i naopak, jak je patrné z koncentračních profilů Ti, Al a V u vzorků B na obr. 35 a 36. Mísení nastává prostřednictvím iontového bombardu. Bombard může vyvolat přesun atomů přímo v důsledku kolizí a nepřímo vznikem bodových poruch, kterými je usnadňováno difundování atomů mechanismem radiačně stimulované difuze (RED). Vzhledem k tomu, že byla naměřena koncentrace Ti relativně blízko u povrchu (v podstatě ve vytvořeném povlaku), jak vyplývá z jeho koncentračních profilů na obr. 35 a 36, je možné se domnívat, že se zde projevila významnějším způsobem reaktivita složek povlaku a substrátu. U vzorků B, u nichž byla provedena analýza prvkového složení metodou GDOS, mohlo dojít k určitému zkreslení zejména koncentračních profilů prvků povlaku. Jejich koncentrace se od povrchu snižuje a sahá relativně hluboko do substrátu. Toto zkreslení hodnoty koncentrace ve vzrůstající hloubce pod povrchem je způsobeno kráterovým efektem při vytváření kráteru odprašováním. U vzorků skupiny A (tenká C vrstva a následná implantace N atomy při zvýšené teplotě) byly koncentrační profily vyšetřovaných prvků korelovány jak navzájem, tak s jejich teoretickými koncentračními profily. Ze vzájemného porovnání vyplývá, že s vyšší fluencí roste koncentrace implantované příměsi a také nepatrně hloubka penetrace implantované příměsi i mísejících se atomů uhlíku (obr. 34). Zvýšení hloubky penetrace může být způsobeno balistickým procesem (dynamickou změnou chemického složení substrátu), difuzí posílenou radiačními poruchami (RED) a teplotou, která byla při implantaci cca 500 °C. Implantace atomů dusíku s vyšší fluencí trvala déle. To znamená, že vzorek byl vystaven teplotě 500 °C delší dobu, a tudíž se mohly difuzní procesy uplatňovat ve větší míře. To by mohlo vysvětlovat plochý charakter koncentračního profilu uhlíku u vzorku A2 (obr. 33), kde byla fluence šestkrát vyšší než u vzorku A1. U vzorku A1 je experimentální koncentrační profil uhlíku podobný teoretickému koncentračnímu profilu (obr. 40). Zjištěná vyšší koncentrace směrem do hloubky je pravděpodobně způsobena radiačně stimulovanou difuzí (RED) při zvýšené teplotě. Na obr. 38 je patrná neshoda jak mezi teoretickými koncentračními profily dusíku navzájem, tak v porovnání s jeho experimentálním koncentračním profilem pro vzorek A1, kde byla

aplikována fluence dusíkových iontů $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Teoretický koncentrační profil z programu TRIDYN má největší shodu s experimentem. Tvar i poloha maxim se liší minimálně. Napadně vyšší experimentálně změřená koncentrace směrem k povrchu by mohla být způsobena difuzí dusíkové příměsi, kterou program TRIDYN při simulaci nezohledňoval. Vzhledem k tomu, že implantace probíhala za zvýšené teploty cca $500 \text{ }^\circ\text{C}$, mohla se difuze posílená radiačními poruchami (RED) uplatňovat větší měrou. Aplikovaná fluence $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ je v tomto případě pravděpodobně tak vysoká, že zanedbávání dynamické změny složení terče při simulaci koncentračního profilu dusíku programem TRIM se projevilo jeho výraznou neshodou jak s experimentálním koncentračním profilem, tak s teoretickým profilem z programu TRIDYN (viz obr. 38). Podobný nesoulad s experimentem má analyticky vyjádřený teoretický koncentrační profil, který vycházel z rozložení energií, s jakými jsou dusíkové ionty implantovány do substrátu ze simulace z programu TRIM. Nesoulad mohl být způsoben interpolací ΔR_p a R_p . U vzorku A2, kde byla aplikována fluence $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, se oproti vzorku A1 s šestkrát nižší fluencí projevila výrazná neshoda mezi experimentálním koncentračním profilem dusíku i uhlíku a jejich teoretickými koncentračními profilem z programu TRIDYN (obr. 39 a 41). Vzhledem k vysoké fluenci zde muselo docházet k masivnímu radiačnímu poškození povrchu. Implantace s šestinásobnou fluencí trvala také déle. Kombinace vysoké koncentrace radiačních poruch a zvýšená teplota $500 \text{ }^\circ\text{C}$ během delší doby implantace zde mohla vyvolat difuzní procesy, které mohly způsobit výrazné neshody teoretických koncentračních profilů z programu TRIDYN od experimentu. Velký nesoulad v poloze maxim mohl být vyvolán odprašováním povrchu. Zejména výrazně nižší koncentrace uhlíku na povrchu vzorku A2 oproti teoretické koncentraci (obr. 41) byla způsobena odprašováním, které se u experimentu s vyšší fluencí projevilo patrně více. P. Budzynski a kol. korelovali rovněž ve své práci [99] teoretické koncentrační profilem ze simulačního programu Satval s experimentálními koncentračními profilem dusíku implantovaného do slitiny Ti6Al4V. Na rozdíl od zde uváděných korelací se teoretické koncentrační profilem, publikované P. Budzynskim a kol., při nižších fluencích ($1 \cdot 10^{16}$ a $1 \cdot 10^{17}$) cm^{-2} výrazně lišily od experimentu, zatímco nejvyšší aplikovaná fluence ($1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) tak výraznou neshodu neměla, jak je patrné z obr. 14. Autoři tuto zvláštnost, že při nižší fluenci je nesoulad větší než při fluenci vyšší, nevysvětlují. Experimentální koncentrační profil dusíku vzorku A2 je oproti analyticky vyjádřenému teoretickému koncentračnímu profilu plošší a „rozmazaný“ směrem k povrchu i do hloubky substrátu. Zvýšení koncentrace směrem k povrchu pravděpodobně způsobila difuze posílená radiačními poruchami (RED). Vyšší koncentraci směrem do substrátu lze vysvětlit zejména dynamickou změnou složení substrátu při iontové implantaci.

Difuzi atomů dusíku nelze vyloučit, pravděpodobně ale neměla na zvýšení koncentrace směrem do substrátu dominantní vliv. Počítačová simulace distribuce prvků vícekomponentního multivrstvého povlaku na obr. 42 ukazuje, že dodatečný bombard dusíkových atomů vyvolal mísení atomů jednotlivých nanovrstev až do hloubky odpovídající přibližně doletu iontů. Ze simulace vyplývá, že fluence $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ je dostatečná k poměrně masivnímu mísení komponent multivrstvy v rámci doletu iontů. Je však třeba mít na paměti, že simulovaná distribuce prvků multivrstvy představuje pouze zjednodušený model, který zanedbává difuzi, radiační poruchy materiálu a vliv teploty.

Ramanova spektra jsou vždy v jednotlivé skupině vyšetřovaných vzorků nápadně podobná (obr. 45 a 46). To může, ale nemusí, jak je uvedeno níže, ukazovat na fakt, že u vzorků ve skupině A nemá velikost fluence dusíkových iontů vliv na uspořádanost atomů a charakter tenkých vrstev na bázi uhlíku. Jakou roli zde může hrát malá tloušťka uhlíkové vrstvy (40 nm) ve vztahu k relativně vysoké energii dusíkových iontů (90 keV), není jasné. Podobnost Ramanových spekter v povrchové oblasti vzorků skupiny B ukazuje, že druh použitých energetických atomů (Ar nebo N) nemá větší vliv na uspořádanost atomů a charakter povlaku na bázi uhlíku připraveného za uvedených podmínek. Z porovnání Ramanových spekter vzorků skupiny A a B na obr. 47 je patrná jednoznačná odlišnost. U vzorků skupiny A (tenká C vrstva a následná implantace N atomy při zvýšené teplotě) jsou viditelné dva výrazné píky D a G. U vzorků skupiny B (C vrstva s W podvrstvou a současné bombardování Ar nebo N atomy) je výrazný pouze G pík s nevýrazným zlomem, který odpovídá superponovanému píku D. Tato spektra jsou podobná spektru nemodifikované uhlíkové vrstvy, jak je patrné z obr. 46. Odlišnost Ramanových spekter mezi vzorky A a B je pravděpodobně způsobena tepelným zpracováním při implantaci. Zvýšená teplota zřejmě způsobila změnu uspořádání uhlíkových atomů, která se projevila D píkem v Ramanově spektru. Jestliže byl vliv teploty dominantním faktorem, který ovlivnil tvar Ramanových spekter, je pak možné, že vliv velikosti fluence, mohl být zastíněn.

Maximální hodnoty indentační tvrdosti vzorků skupiny A byly naměřeny v indentačních hloubkách okolo 20 nm (viz tabulka 9). Původní tloušťka uhlíkové vrstvy před iontovým bombardem činila 40 nm. Aby bylo možné mluvit o indentační tvrdosti vrstvy, neměla by být hodnota indentační tvrdosti z větší hloubky, než je desetina tloušťky vrstvy v místě indentace. Maximální koncentrace dusíku vzorků skupiny A jsou v hloubkách (114 a 42) nm, přičemž rozptyl koncentrace je relativně značný. Kvalitativní fázová analýza potvrdila kromě přítomnosti intersticiálně umístěného dusíku také tvrdou fázi TiN. Z výše uvedeného je tedy zřejmé, že se jedná o indentační tvrdost vytvrzené povrchové oblasti

substrátu ze slitiny Ti6Al4V implantací iontů dusíku. Z hloubkových profilů indentační tvrdosti, které jsou na obr. 48, je jasně vidět, že se zvyšující se fluencí roste indentační tvrdost vytvrzené povrchové oblasti. To také potvrzuje kvantitativní fázová analýza, kterou bylo zjištěno větší množství tvrdé fáze TiN u vzorku s vyšší aplikovanou fluencí viz tabulka 8. U vzorků ve skupině B je již možné, podle výše uvedeného kritéria, mluvit o indentační tvrdosti povlaku, neboť maximální hodnoty jsou zjištěny v hloubkách do desetiny tloušťky. Maximální hodnoty indentační tvrdosti i rozptyl, v jakých hloubkách se nacházejí, se liší v závislosti na použitém druhu energetických atomů (Ar nebo N). Z obr. 51 jasně vyplývá, že maximální indentační tvrdost vykazuje povlak, při jehož přípravě byl použit bombard Ar atomů. Kvalitativní fázová analýza ukázala, že v obou typech povlaků (C vrstva s W podvrstvou a současná implantace Ar nebo N atomy) je zastoupena jak fáze TiC tak TiN (obr. 43). O rozdílnosti hodnot indentační tvrdosti by mohlo podat informace množství jednotlivých identifikovaných fází. Kvantitativní fázová analýza však není k dispozici. Ramanova spektra obou druhů povlaku skupiny B jsou sice na první pohled velmi podobná, je ale možné si všimnout, že poměr intenzity ve zlomu odpovídající superponovanému píku D a intenzity píku G ukazuje na určitou rozdílnost mezi vzorky. Vzorek s povlakem, při jehož depozici byl použit bombard Ar iontů (B1), má tento poměr větší. Z toho lze usuzovat, že bombard Ar atomů způsobil oproti bombardu N atomy větší množství atomů uhlíku vázaných vazbami sp^3 , které se mohou podílet na zvýšení tvrdosti. Zjištění, že bombard Ar atomů vyvolal větší zvýšení indentační tvrdosti, je v rozporu s publikovanými výsledky v práci [47]. Y. Funada a kol. [47] uvádějí, že povlak na bázi uhlíku, který byl bombardován N ionty, dosahoval vyšší tvrdosti, než když byl bombardován ionty Ar. Výsledky indentační tvrdosti však nebyly doplněny analýzami fyzikálních vlastností, které mohly vysvětlit fyzikální důvody jejich zjištění. Hloubkové profily indentační tvrdosti jednotlivých vzorků byly vždy korelovány s hloubkovým profilem nemodifikovaného substrátu. Ideálně by měl mít substrát konstantní indentační tvrdost. Ve skutečnosti ale bylo naměřeno určité maximum v blízkosti povrchu. Toto zvýšení indentační tvrdosti je způsobeno mechanickým zpevněním povrchu při řezání a leštění. Ve všech případech modifikace povrchů vzorků, které byly podrobeny nanoindentaci, došlo ke zvýšení indentační tvrdosti jak je zřejmé z tabulky 9.

Indentační test ukázal, že modifikací povrchové oblasti vzorků ve skupině A došlo ke zvýšení redukovaného modulu pružnosti oproti nemodifikovanému substrátu, jak je patrné z obr. 49. Toto zvýšení mohlo být vyvoláno začleněním dusíku do matrice z Ti6Al4V a také vznikem většího množství fáze TiN. U vzorků ve skupině B došlo naopak vytvořením povlaku na bázi uhlíku převážně ke snížení redukovaného modulu pružnosti. Je pozoruhodné,

že snížení je společné u obou vzorků a to relativně ve velkých hloubkách, jak ukazuje obr. 52. U vzorku B1 však došlo cca do hloubky 12 nm ke zvýšení, a až poté hodnoty redukováného modulu pružnosti klesly pod referenční údaje. Výsledky provedených analýz neposkytují informace, které by vedly k relevantnímu vysvětlení těchto zvláštností.

Průběhy koeficientu tření potvrzují, že vrstvy na bázi uhlíku mají dobré kluzné vlastnosti. U vzorků ve skupině A došlo během několika cyklů k porušení kluzné uhlíkové vrstvy, které bylo charakterizováno nárůstem koeficientu tření na hodnoty nemodifikovaného substrátu, viz obr. 53. Průběh koeficientu tření vzorku A1 (40 nm C vrstva, bombard N atomů o fluenci $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – obr. 53 (a)) je nápadně podobný průběhu na referenčním vzorku (obr. 56). Tato podobnost je zřejmě způsobena okamžitým porušením uhlíkové vrstvy. Více vytvrzený povrch u vzorku A2 (40 nm C vrstva, bombard N atomů o fluenci $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – obr. 53 (b)) patrně působil jako tvrdá podložka, na které plnil uhlík funkci tuhého maziva. Porušení tohoto systému po cca 200 cyklech charakterizuje nárůst koeficientu tření. Povlak na bázi uhlíku vytvořený na povrchu vzorků skupiny B způsobil snížení koeficientu tření až k hodnotám přibližně 0,1. Na obr. 54 jsou vidět rozdíly zejména v charakteru průběhu koeficientu tření mezi jednotlivými vzorky skupiny B. Vzorek B1 (20 nm W podvrstva, 130 nm C vrstva, současný bombard Ar atomy – obr. 54 (a)) má průběh koeficientu tření s převážně klesajícím charakterem. To může být způsobeno neustálým vyhlazováním povrchu (extrémně dlouhý záběh). Pravděpodobně vyšší tvrdost povlaku oproti vzorku B2 zde může hrát také roli. Tvrdé ostrůvky mohou v měkké matrici zpomalovat fázi záběhu jejich pomalým postupným vyhlazováním. Naproti tomu u vzorku B2 (obr. 54 (b)), kde byly použity N atomy, má koeficient tření po evidentní fázi záběhu přibližně konstantní hodnotu až do konce testu. Nanesený vícekomponentní multivrstvý povlak na bázi uhlíku vykazoval velmi nízký koeficient tření cca 0,09 (obr. 55 (a)). Dodatečnou modifikací iontovým svazkem došlo ke zvýšení koeficientu tření na hodnotu přibližně 0,14 (obr. 55 (b), (c)). Toto zvýšení vyvolané iontovým bombardem mohlo být způsobeno zvýšením drsnosti povrchu v důsledku rozprašování. Určitou roli mohlo sehrát nerovnoměrné rozmístění nově vzniklých fází v povrchové oblasti.

10. Závěr

Byly studovány, a to experimentálně i teoreticky, modifikace povrchových vlastností slitiny Ti6Al4V. Zvolenou metodou IBAD byly vytvořeny tři typy povlaků. První z nich (A) byl připraven v sekvenčním uspořádání. Na substrát byl nanesen tenký uhlíkový film, který byl následně bombardován vysokoenergetickými dusíkovými ionty o různé fluenci při zvýšené teplotě. Druhý typ povlaku (B) byl realizován v simultánním uspořádání metody IBAD. Povlak na bázi uhlíku s wolframovou podvrstvou byl současně při depozici bombardován nízkoenergetickými Ar nebo N ionty. Poslední typ realizované modifikace (C) byl výcekomponentní multivrstvý povlak připravený v sekvenčním uspořádání. Multivrstvý povlak byl vytvořen napařováním jednotlivých nanovrstev uhlíku, wolframu a bóru a byl dodatečně ozařován vysokoenergetickými ionty dusíku při nízké a zvýšené teplotě. V rámci každého typu provedené modifikace byl měněn zvolený parametr (fluence, druh energetických atomů, implantace při nízké a zvýšené teplotě). Na základě korelace výsledků provedených analýz byly učiněny závěry o vlivu zvolených parametrů na vyšetřované vlastnosti modifikovaných povrchů za daných podmínek přípravy. Výsledky této práce jsou shrnuty v několika následujících bodech.

- Pro realizaci modifikací metodou IBAD v uvedených uspořádáních byly vyvinuty a zhotoveny přípravky, manipulátor a k tomu uzpůsobeny nutné ovládací prvky.
- Porovnáním experimentálních koncentračních profilů s jejich teoretickými modely byl demonstrován vliv dynamické změny chemického složení substrátu. Při modifikaci za zvýšené teploty při vysokých fluencích a dlouhých dobách expozice je vliv dynamické změny chemického složení podstatně ovlivněn difuzními procesy.
- Druh použitých energetických atomů ovlivňuje fyzikální a užitné vlastnosti modifikovaných povrchů. Argonový bombard způsobuje oproti dusíkovému bombardu zlepšení užitných vlastností povlaku na bázi uhlíku, zejména zvýšení indentační tvrdosti a snížení koeficientu tření.
- Iontový bombard vyvolává mísení atomů na rozhraní různých složek. U multivrstvého povlaku může být při dostatečné fluenci jeho prostřednictvím vyvoláno prakticky dokonalé promísení nanovrstev v rámci dosahu iontů.
- Iontový bombard vyvolává u studovaného multivrstvého povlaku vznik nových fází a nárůst koeficientu tření.

Výše uvedené dokumentuje, že multiplexní metoda IBAD poskytuje velkou variabilitu při modifikacích povrchů, přípravě vrstev a povlaků. Tato metoda se jeví vhodná především

pro kvalitní výzkum přípravy nových syntetických materiálů. Náročná optimalizace podmínek depozice, vzhledem k množství regulovatelných parametrů, a paprskový charakter této metody omezují její širší uplatnění v průmyslovém prostředí.

Navržené a aplikované modifikace a uspořádání multiplexní metody IBAD mohou mít širší potenciální využití jak v materiálovém výzkumu, tak při rozvíjení této metody do technického prostředí. Bylo dosaženo vytyčených cílů. Publikované výsledky jsou původní a poprvé ukazují vliv uvedených parametrů depozice metody IBAD na fyzikální a užitné vlastnosti povrchů modifikovaných uvedenými způsoby.

Seznam použité literatury

- [1] JAGIELSKI, J. a kol.: Ion implantation for surface modification of biomaterials, In: Surface & Coatings Technology 200, Elsevier B. V., 2006, s. 6355-6361.
- [2] RAUTRAY, T. R., NARAYANAN, R. a KIM, K.: Ion implantation of titanium based biomaterials, In: Progress in Materials Science 56, Elsevier Ltd., 2011, s. 1137-1177.
- [3] YOUSSEF, A. A., BUDZYNSKI, P., FILIKS, J. a SUROWIEC, Z.: Improvement of tribological properties of aluminium by nitrogen implantation, In: Vacuum 78, Elsevier Ltd., 2005, s. 599-603.
- [4] YOUSSEF, A. A. a kol.: Improvement of wear and hardness of steel by nitrogen implantation, In: Vacuum 77, Elsevier Ltd., 2004, s. 37-45.
- [5] MUTHUKUMARAN, V., SELADURAI, V., NANDHAKUMAR, S. a SENTHILKUMAR, M.: Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel, In: Materials and Design 31, Elsevier Ltd., 2010, s. 2813-2817.
- [6] LIU, Y. Z. A kol.: Phase formativ and modification of corrosion property of nitrogen implanted Ti-Al-V alloy, In: Vacuum 81, Elsevier Ltd., 2006, s. 71-76.
- [7] NASTASI, M., MAYER, J. W. a HIRVONEN, J. K.: Ion-solid interactions: Fundamentals and applications, Cambridge University Press 1996, 540 s.
- [8] MANOVA, D., SCHOLZE, F., MÄNDL, S. a NEUMANN, H.: Nitriding of austenitic stainless steel using pulsed low energy Ion implantation, In: Surface & Coatings Technology 205, Elsevier B. V., 2011, s. 5286-5289.
- [9] BUDZYNSKI, P., YOUSSEF, A. A., SUROWIEC, Z. a PALUCH, R.: Nitrogen ion implantation for improvement of the mechanical surface properties of aluminium, In: Vacuum 81, Elsevier Ltd., 2007, s. 1154-1158.
- [10] LÓPEZ-CALLEJAS, R. a kol.: Nitriding of 6061T6 aluminium by plasma immersion ion implantation at low energy, In: Progress in Organic Coating 67, Elsevier B.V., 2010, s. 361-364.
- [11] FEUGEAS, J. a kol.: Austenite modification of AISI 316L SS by pulsed nitrogen ion beams generated in dense plasma focus discharges, In: Surface and Coatings Technology 204, Elsevier B.V., 2010, s. 1193 –1199.
- [12] SHI, F., BOLSE, W., LIEB, K. P. a WILBRANDT J.-P.: Ion-beam induced modifications of Sb-Al bilayers, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 89, Elsevier Science B.V., 1994, s. 382-387.
- [13] CORTS, T., TRAVERSE, A. a BOLSE, W.: Ion beam mixing of ceramic/metal interfaces, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B80/81, Elsevier Science Publishers B.V., 1993, s. 167-171.
- [14] MIOTELLO, A., BONELLI, M., KELLY, R. a FERRARI, F.: Interplay between random and chemically guided effects in Kr⁺ bombarded Ti/Si bilayers, In: Surface and Coatings Technology 103-104, Elsevier Science S.A., 1998, s. 25-28.
- [15] BONELLI, M., KELLY, R., MIOTELLO, A. a CALLIARI, L.: Composition changes in N₂⁺ bombarded Ti/Si bilayers and multilayers: interplay between random and chemically guided effects, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 127/128, Elsevier Science B.V., 1997, s. 102-106.
- [16] BOJKO, E. B. a kol.: Electrical properties of contacts covered with multicomponent coatings by the dynamic ion mixing, In: Vacuum 78, Elsevier Ltd., 2005, s. 495-502.
- [17] PATIL, S. S. a kol.: Corrosion and oxidation resistance study of reactive ion beam mixed 316 SS, Surface & Coatings Technology 201, Elsevier B.V., 2007, s. 8258-8262.
- [18] BOUSSAA, N., GUITTOUM, A. a TOBBECHE, S.: Formation of Ni₂Si silicide in Ni/Si bilayers by ion beam mixing, In: Vacuum 77, Elsevier Ltd., 2005, s. 125-130.

-
- [19] JOSHI, K. U. a kol.: Ion beam synthesis of germanium nanostructures, *Surface & Coatings Technology* 203, Elsevier B.V., 2009, s. 2476-2478.
- [20] ZHANG, K. a kol.: Ion beam mixing of Co/Fe multilayers: Magnetic and structural properties, In: *Thin Solid Films* 515, Elsevier B.V., 2006, s. 700-704.
- [21] CUI, Y. Y., WANG, T. L. a LIU, B. X.: Glass forming ability of the binary Cu-Hf system studied by thermodynamic calculation and ion beam mixing, In: *Materials Letters* 64, Elsevier B.V., 2010, s. 715-717.
- [22] AGARWAL, G. a kol.: Ion beam induced mixing at Co/Si interface, In: *Vacuum* 83, Elsevier Ltd., 2009, s. 397-400.
- [23] CUOMO, J. J., ROSSNAGEL, S. M. a KAUFMAN, H. R.: *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Elsevier Science 1989, 456 s.
- [24] LI, Z. J. a kol.: Investigation of ion-beam-assisted deposition of DLC films by molecular dynamics simulation, In: *Surface & Coatings Technology* 192, Elsevier B.V., 2005, s. 64-69.
- [25] HE J. H. a kol.: Correlation between formation of layered nanoparticles in phase separated films and ion beam assisted deposition, In: *Surface & Coatings Technology* 201, Elsevier B.V., 2007, s. 8448-8451.
- [26] PAN, F., LI, X. W., DING, Y. Q. a ZENG, F.: Effects of incidence angles on the microstructure of Co-Nb thin films prepared by ion beam assisted deposition, In: *Surface & Coatings Technology* 201, Elsevier B.V., 2007, s. 4832-4836.
- [27] KU, S.-L., LEE, CH.-CH.: Optical and structural properties of silicon nitride thin films prepared by ion-assisted deposition, In: *Optical Materials* 32, Elsevier B.V., 2010, s. 956-960.
- [28] ZHANG, Y. a kol.: Preparation of Cr hard coatings by ion beam assisted electron beam vapor deposition on Ni and Cu substrates, In: *Surface & Coatings Technology* 201, Elsevier B.V., 2007, s. 5190-5193.
- [29] LIM, J. T. a kol.: Top-emitting organic light-emitting diode using transparent conducting indium oxide layer fabricated by a two-step ion beam-assisted deposition, In: *Surface & Coatings Technology* 201, Elsevier B.V., 2007, s. 5358-5362.
- [30] YAN, Z. a kol.: Ag-N doped ZnO film and its p-n junction fabricated by ion beam assisted deposition, In: *Applied Surface Science* 256, Elsevier B.V., 2010, s. 2289-2292.
- [31] MENG L.-J. a kol.: The effect of the ion beam energy on the properties of indium tin oxide thin films prepared by ion beam assisted deposition, In: *Thin Solid Films* 516, Elsevier B.V., 2008, s. 1365-1369.
- [32] TRAVA-AIROLDI, V. J. a kol.: A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD, In: *Surface & Coatings Technology* 202, Elsevier B.V., 2007, s. 549-554.
- [33] ENSINGER, W., KIUCHI, M.: Ion beam assisted deposition of nitrogen-containing chromium films: A comparison of argon vs nitrogen ions, In: *Surface & Coatings Technology* 203, Elsevier B.V., 2009, s. 2763-2766.
- [34] BUDZYNSKI, P., SIELANKO, J. a SUROWIEC, Z.: Properties and phase transition of (Ti, Al) N thin films prepared by ion beam-assisted deposition, In: *Intermetallics* 16, Elsevier Ltd., 2008, s. 987-994.
- [35] FAN, Y. M. a kol.: Comparison and combination of several stress relief methods for cubic boron nitride films deposited by ion beam assisted deposition, In: *Surface & Coatings Technology* 203, Elsevier B.V., 2009, s. 1452-1456.
- [36] MOSANER, P., BELLI, R., CESTARI, C. a MIOTELLO, A.: Deposition of soft self-lubricant metals on steel: Improved adhesion by ion beam and tests on non planar

- geometry, In: Surface & Coatings Technology 203, Diamond, Elsevier B.V., 2009, s. 2575-2578.
- [37] ZHAO, B. H. a kol.: Improvement of fibroblast adherence to titanium surface by calcium phosphate coating formed with IBAD, In: Surface & Coatings Technology 193, Elsevier B.V., 2005, s. 366-371.
- [38] RABIEI, A. a kol.: A study on functionally graded HA coatings processed using ion beam assisted deposition with in situ heat treatment, In: Surface & Coatings Technology 200, Elsevier B.V., 2006, s. 6111-6116.
- [39] LEE, I.-S. a kol.: Industrial application of ion beam assisted deposition on medical implants, In: Surface & Coatings Technology 201, Elsevier B.V., 2007, s. 5132-5137.
- [40] BLALOCK, T., BAI, X. a RABIEI, A.: A study on microstructure and properties of calcium phosphate coatings processed using ion beam assisted deposition on heated substrates, In: Surface & Coatings Technology 201, Elsevier B.V., 2007, s. 5850-5858.
- [41] CUI, F. Z., LI, D. J.: A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films, In: Surface & Coatings Technology 131, Elsevier Science B.V., 2000, s. 481-487.
- [42] VLČÁK, P.: Tvorba tenkých vrstev na bázi uhlíku metodou PACVD pro využití v kyčelních implantátech z titanových slitin, diplomová práce 2010, vedoucí práce: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc., Ústav strojírenské technologie FS ČVUT v Praze.
- [43] VAN DER DONCK, T. a kol.: Effect of hydrogen content in a-C:H coatings on their tribological behaviour at room temperature up to 150°C, In: Surface & Coatings Technology 203, Elsevier B.V., 2009, s. 3472-3479.
- [44] REN, Y. a kol.: Effect of deposition parameters on wear particle size distribution of DLC coatings, In: Diamond and Related Materials 23, Elsevier B.V., 2012, s. 184-188.
- [45] NEUVILLE, S., MATHEWS, A.: A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications, In: Thin Solid Films 515, Elsevier B.V., 2007, s. 6619-6653.
- [46] NOBILI, L., MAGAGNIN, L.: DLC coatings for hydraulic applications, In: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, s. 810-813.
- [47] FUNADA, Y., AWAZU, K., YASUI, H. a SUGITA, T.: Evaluation of raw hardness of DLC thin films prepared by IBAD, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 148, Elsevier Science B.V., 1999, s. 664-668.
- [48] GOU, L. Q. a kol.: Composite diamond-DLC coated nanoprobe tips for resistance and adhesion reduction, In: Surface & Coatings Technology 206, Elsevier B.V., 2012, s. 4099-4105.
- [49] MOUSINHO, A. P., MANSANO, R. D. a VERDONCK, P.: High-density plasma chemical vapor deposition of amorphous carbon films, In: Diamond and Related Materials 13, Elsevier B.V., 2004, s. 311-315.
- [50] SHEEJA, D. a kol.: A comparative study between pure and Al-containing amorphous carbon films prepared by FCVA technique together with high substrate pulse biasing, In: Diamond and Related Materials 12, Elsevier Science B.V., 2003, s. 2032-2036.
- [51] HONG-MEI, W., WEI, Z., HE-LONG, Y. a QING-LIANG, L.: Tribological properties of DLC films prepared by magnetron sputtering, In: Physics Procedia 18, Elsevier B.V., 2011, s. 274-278.
- [52] ROBERTSON, J.: Diamond-like amorphous carbon, In: Materials Science and Engineering R 37, Elsevier Science B.V., 2002, s. 129-281.
- [53] LIFSHITZ, Y.: Diamond-like carbon – present status, In: Diamond and Related Materials 8, Elsevier Science S.A., 1999, s. 1659-1676.
- [54] RONNING, C. a kol.: Self-assembled nano-scale multilayer formation using physical vapor deposition methods, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 242, Elsevier B.V., 2006, s. 261-264.

-
- [55] MORSHED, M. M., McNAMARA, B. P., CAMERON, D. C. a HASHMI, M. S. J.: Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source, In: *Journal of Materials Processing Technology* 143-144, Elsevier B.V., 2003, s. 922-926.
- [56] KNUYT, G.: A model for the behaviour of tensile and compressive residual stresses developed in thin films produced by ion beam-assisted deposition techniques, In: *Thin Solid Films* 467, Elsevier B.V., 2004, s. 275-283.
- [57] WONGSARAT, W. a kol.: Plasma immersion ion implantation and deposition of DLC coating for modification of orthodontic magnets, In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 272, Elsevier B.V., 2012, s. 346-350.
- [58] DORNER, A. a kol.: Diamond-like carbon-coated Ti6Al4V: influence of the coating thickness on the structure and the abrasive wear resistance, In: *Wear* 249, Elsevier Science B.V., 2001, s. 489-497.
- [59] MA, G. a kol.: A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation, In: *Applied Surface Science* 258, Elsevier B.V., 2012, s. 3045-3050.
- [60] JIANG, S. a kol.: Friction and wear study of diamond-like carbon gradient coatings on Ti6Al4V substrate prepared by plasma source ion implant-ion beam enhanced deposition, In: *Applied Surface Science* 236, Elsevier B.V., 2004, s. 285-291.
- [61] BONETTI, L. F. a kol.: Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer, In: *Thin Solid Films* 515, Elsevier B.V., 2006, s. 375-379.
- [62] MANSANO, R. D. a kol.: Use of diamond-like carbon with tungsten (W-DLC) films as biocompatible material, In: *Surface & Coatings Technology* 202, Elsevier B.V., 2008, s. 2813-2816.
- [63] SHEEJA, D., TAY, B. K., KRISHNAN, S. M. a NUNG L. N.: Tribological characterization of diamond-like carbon (DLC) coatings sliding against DLC coatings, In: *Diamond and Related Materials* 12, Elsevier Science B.V., 2003, s. 1389-1395.
- [64] WEI, S., SHAO, T. a XU J.: Effect of bombarding energy of N ions on composition, hardness and surface free energy of carbon nitride films, In: *Surface & Coatings Technology* 206, Elsevier B.V., 2012, s. 3944-3948.
- [65] YU, X. a kol.: Effects of nanocrystalline silver incorporation on sliding tribological properties of Ag-containing diamond-like carbon films in multi-ion beam assisted deposition, In: *Vacuum*, Elsevier Ltd., 2011, s. 1-4.
- [66] WEI, S., SHAO, T. a DING, P.: Improvement of orthodontic friction by coating archwire with carbon nitride film, In: *Applied Surface Science* 257, Elsevier B.V., 2011, s. 10333-10337.
- [67] GANT, A. J., GEE, M. G. a ORKNEY, L. P.: The wear and friction behaviour of engineering coatings in ambient air and dry nitrogen, In: *Wear* 271, Elsevier B.V., 2011, s. 2164-2175.
- [68] ZHENG, C. L. a kol.: Hemocompatibility of C-N films fabricated by ion beam assisted deposition, In: *Surface & Coatings Technology* 193, Elsevier B.V., 2005, s. 361-365.
- [69] YANG, J. X. a kol.: Ion-beam assisted deposited C-N coating on magnesium alloys, In: *Surface & Coatings Technology* 202, Elsevier B.V., 2008, s. 5737-5741.
- [70] JECH, Č.: Interakce energetických atomů v pevných látkách, Academia 1974, Praha, 118 s.
- [71] RYSSEL, H., RUGE, I.: Ionenimplantation, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1978, 366 s.
- [72] BURENKOV, A. F., KOMAROV, F. F., KUMAKHOV, M. A. a TEMKIN, M. M.: Tables of ion implantation spatial distributions, V. I. Lenin Belorussian State University, Minsk, USSR, Revised and Enlarged English Edition, 1986, 462 s.

-
- [73] ČERNÝ, F.: Příprava vrstev SiN_x metodou IBAD a jejich vlastnosti, habilitační práce 1998, FS ČVUT v Praze.
- [74] SON, J. H. a kol.: Ion beam induced atomic transport in bilayer systems, In: *Current Applied Physics* 2, Elsevier Science B.V., 2002, s. 117-121.
- [75] NEUBECK, K. a kol.: Ion beam mixing and radiation enhanced diffusion in metal/ceramic interfaces, In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 106, Elsevier Science B.V., 1995, s. 589-596.
- [76] BOLDUC, M., TERREAULT, B. a SHAFFER, E.: Radiation-enhanced diffusion and improved tribological properties of aluminium co-implanted with O₂+Ar, In: *Surface & Coatings Technology* 186, Elsevier, 2004, s. 255-259.
- [77] ZHANG, L., TANG, G. a MA, X.: Long range effect of ion irradiation on diffusion, In: *Physics Letters A* 374, Elsevier B.V., 2010, s. 2137-2139.
- [78] TSATIS, D. E.: Transient diffusion in ion beam mixing, In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 115, Elsevier Science B.V., 1996, s. 569-571.
- [79] VOLEJNÍK, K.: Difuze v kovech, Čs. Čas. Fys. 16, 1966, Praha, s. 465-494.
- [80] GIEB, M., HEIECK, J. a SCHÜLE, W.: Radiation-enhanced diffusion in nickel-10.6% chromium alloys, In: *Journal of Nuclear Materials* 225, Elsevier Science B.V., 1995, s. 85-96.
- [81] NEWTON, M. E. a kol.: Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy-interstitial recombination in diamond, In: *Diamond and Related Materials* 11, Elsevier Science B.V., 2002, s. 618-622.
- [82] BERROUCHEDI, N. a kol.: Investigation by EELS and TRIM simulation method of the interaction of Ar⁺ and N⁺ ions with InP compound, In: *Applied Surface Science* 256, Elsevier B.V., 2009, s. 21-26.
- [83] ARRANZ, A., PALACIO, C.: Ion beam mixing of Ti/Al interfaces by nitrogen irradiation, In: *Surface Science* 601, Elsevier B.V., 2007, s. 4510-4514.
- [84] GUGLYA, A. G., MARCHENKO, I. G., MALYKHIN, D. G. a NEKLYUDOV, I. M.: Production of Cr-N films by ion beam-assisted deposition technology: experiment and computer simulation, In: *Surface and Coatings Technology* 163-164, Elsevier Science B.V., 2003, s. 286-292.
- [85] MIYAGAWA, Y., IKEYAMA, M., NAKAO, S. a MIYAGAWA, S.: Dynamic MC simulation of nitrogen implanted Si/C and ZR/C bilayers, In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 153, Elsevier Science B.V., 1999, s. 422-428.
- [86] YU, M. a kol.: Atomistic simulation of defects evolution in silicon during annealing after low energy self-ion implantation, In: *Material Science in Semiconductor Processing* 7, Elsevier Ltd., 2004, s. 13-17.
- [87] GEETHA, M., SINGH, A. K., ASOKAMANI, R. a GOGIA, A. K.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, In: *Progress in Materials Science* 54, Elsevier Ltd., 2009, s. 397-425.
- [88] RACK, H. J., QAZI, J. I.: Titanium alloys for biomedical applications, In: *Materials Science and Engineering C* 26, Elsevier B.V., 2006, s. 1269-1277.
- [89] SOUFIANI, A. M., ENAYATI, M. H. a KARIMZADECH, F.: Fabrication and characterization of nanostructured Ti6Al4V powder from machining scraps, In: *Advanced Powder Technology* 21, Elsevier B.V., 2010, s. 336-340.
- [90] LONG, M., RACK, H. J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, In: *Biomaterials* 19, Elsevier Science Ltd., 1998, s. 1621-1639.
- [91] TORREGROSA, F., BARRALLIER, L. a ROUX, L.: Phase analysis, microhardness and tribological behavior of Ti-6Al-4V after ion implantation of nitrogen in connection with its application for hip-joint prosthesis, In: *Thin Solid Films* 266, Elsevier Science S.A., 1995, s. 245-253.

- [92] LIU, Y. Z. a kol.: Improvement of tribological behavior of a Ti-Al-Zr alloy by nitrogen ion implantation, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 248, Elsevier B.V., 2006, s. 42-46.
- [93] ZU, X. T. a kol.: Surface modification of a Ti-Al-Zr alloy by niobium ion implantation, In: Surface & Coatings Technology 201, Elsevier B. V., 2006, s. 3756-3760.
- [94] LUO, Y., GE, S.: Fretting wear behavior of nitrogen ion implanted titanium alloys in bovine serum lubrication, In: Tribology International 42, Elsevier Ltd., 2009, s. 1373-1379.
- [95] FIROUZI-ARANI, M., SAVALONI, H. a GHORANNEVISS, M.: Dependence of Surface nano-structural modifications of Ti implanted by N⁺ ions on temperature, In: Applied Surface Science 256, Elsevier B.V., 2010, s. 4502-4511.
- [96] ALONSO, F. a kol.: Mechanical properties and structure of Ti-6Al-4V alloy implanted with different light ions, In: Surface and Coatings Technology 74-75, Elsevier Science S.A., 1995, s. 986-992.
- [97] ITOH, Y., ITOH, A., AZUMA, H. a HIOKI, T.: Improving the tribological properties of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen-ion implantation, In: Surface and Coatings Technology 111, Elsevier Science S.A., 1999, s. 172-176.
- [98] DEARNALEY, G. a kol.: The use of thin layer activation to evaluate ion beam surface treatments of orthopaedic implant materials, In: Surface & Coatings Technology 201, Elsevier B.V., 2007, s. 8070-8075.
- [99] BUDZYNSKI, P., YOUSSEF, A. A. a SIELANKO, J.: Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen ion implantation, In: Wear 261, Elsevier B.V., 2006, s. 1271-1276.
- [100] SALVADORI, M. C. a kol.: Interface tailoring for adhesion enhancement of diamond-like carbon thin films, In: Diamond & Related Materials 25, Elsevier B.V., 2012, s. 8-12.
- [101] FUNADA, Y., AWAZU, K., YASUI, H. a SUGITA, T.: Adhesion strength of DLC films on glass with mixing layer prepared by IBAD, In: Surface and Coating Technology 128-129, Elsevier Science S.A., 2000, s. 308-312.
- [102] BHARATHY, P. V. a kol.: Reactive biased target ion beam deposited W-DLC nanocomposite thin films – Microstructure and its mechanical properties, In: Diamond & Related Materials 23, Elsevier B.V., 2012, s. 34-43.
- [103] LIU, A. Y., COHEN, M. L.: Structural properties and electron structure of low-compressibility materials: beta – Si₃N₄ and hypothetical beta – C₃N₄, Phys. Rev B 41, 10727, 1990.
- [104] FOUNTZOULAS C. G, DEMAREE, J. D., HIRVONEN, J. K. a KLEINMEYER, J. D.: Nitrogen ion implantation of silicon-containing diamond-like carbon (Si-DLC) coatings synthesized by ion beam assisted deposition, In: Surface and Coatings Technology 103-104, Elsevier Science S.A., 1998, s. 104-108.
- [105] VISHNYAKOV, V. M. a kol.: Amorphous Boron containing silicon carbo-nitrides created by ion sputtering, In: Surface & Coatings Technology 206, Elsevier B.V., 2011, s. 149-154.
- [106] ZHOU, F., ADACHI, K. a KATO, K.: Influence of deposition parameters on surface roughness and mechanical properties of boron carbon nitride coatings synthesized by ion beam assisted deposition, In: Thin Solid Films 497, Elsevier B.V., 2006, s. 210-217.
- [107] WEISS, Z.: Emission yields and the standard model in glow discharge optical emission spectroscopy: Links to the underlying physics and analytical interpretation of the experimental data, In: *Spectrochim, Acta B*, 61, 2006, s. 121 – 133.
- [108] VNOUČEK, M.: Povrchové efekty při GDOES, In: Metal 2002, Hradec nad Moravicí, 2002, s. 1-7.
- [109] VANÍČEK, M., MALANÍK, K.: Aplikční možnosti GDOS při hodnocení povrchových vrstev kovových materiálů, In: Metal 2001, Ostrava, 2001, s. 1-5.

-
- [110] FRANK, L., KRÁL, J.: Metody analýzy povrchů: iontové, sondové a speciální metody, Academia, Praha 2002, 489 s.
- [111] MACKOVÁ, A., BOČAN, L. a MALINSKÝ, P.: Využití iontových svazků pro analýzu materiálů, Ústav jaderné fyziky AV ČR, http://www.neutron.ujf.cas.cz/vdg/LC06041/2007_Mackova_2.pdf 3. 9. 2012.
- [112] KRAUS, I. a GANEV, N.: Technické aplikace difrakční analýzy, ČVUT v Praze, Praha 2004, 171 s.
- [113] KOHOUTKOVÁ, V.: Ramanova spektroskopie DNA modifikované protinádorově účinnými komplexy platiny, rigorózní práce 2008, vedoucí práce: doc. RNDr. O. Vrána, CSc., Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně.
- [114] DENDISOVÁ, M., ŽVÁTORA, P. a MATĚJKA, P.: Ramanova spektrometrie, <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf> 3. 9. 2012.
- [115] BARTOŠ, J. a kol.: Strojnické tabulky, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1977, 448 s.
- [116] Manuál k přístroji TECVAC 221 Ion Implanter společnosti TECVAC, Velká Británie.
- [117] KUMACHOV, M. A. a KOSNAROV, F. F.: Energetičeskije potěri i proběgi ionov v tvěrdych tělach, BGU, Minsk 1979, 318 s.
- [118] ACHIEZER, I. A. a DAVYDOV, L. N.: Vvėdėnije v tėoretičeskuju radiacionnuju fiziku metallov i splavov, Naukova dumka, Kijev 1985, 141 s.
- [119] GIBBONS, J. F.: Proc. IEE 55 (1968) s. 295.

Seznam publikací a jiných výstupů autora disertační práce

- A1. Vlčák, P., Černý, F., Tolde, Z., Šepitka, J., Gregora, I., Daniš, S.: Mechanical and tribological properties of carbon thin film with tungsten interlayer prepared by ion beam assisted deposition, In: Journal of Materials, 2012, IN PRESS.
- A2. Vlčák, P., Weiss, Z., Daniš, S., Gregora, I., Tolde, Z., Šepitka, J.: Vlastnosti vrstev na bázi uhlíku vytvořených metodou IBAD na slitině Ti6Al4V, In: Biomateriály a jejich povrchy V., Akademie věd České republiky (AV ČR), Praha, 2012, s. 12.
- A3. Černý, F., Konvičková, S., Jech, V., Vlčák, P., Šepitka, J., Lukeš, J., Horažďovský, T., Kovač, J., Panjan, P.: Surface characterisation of titanium alloy nanolayer modified for Bioimplants, In: Smart Surfaces 2012: Solar & BioSensor Applications, 2012, Dublin, Ireland.
- A4. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Horažďovský, T., Šepitka, J., Lukeš, J., Pála, Z., Malinský, P.: Thin film carbon and nitrogen based nanocomposites on Ti6Al4V alloy, In: ECCM15.2012, Italy: Venice, ISBN 978-88-88785-33-2.
- A5. Vlčák, P.: Vyšetřování nanotvrdosti tenkých uhlíkových vrstev na substrátu z titanové slitiny Ti6Al4V modifikovaných iontovým svazkem, In STČ 2012, Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, 2012, dostupné z: http://stc.fs.cvut.cz/sb_d2.html
- A6. Černý, F., Jech, V., Šepitka, J., Lukeš, J., Vlčák, P., Horažďovský, T., Konvičková, S.: Nanohardness Profile of surface layer of Ti6Al4V alloy with ion implanted nitrogen, In: Nanocon 2011 Conference Proceedings. Ostrava: Tanger, spol. s.r.o., 2011, p. 109. ISBN 978-80-87294-23-9.
- A7. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Wiesenberg, J.: Friction coefficient of carbon nanolayers irradiated by nitrogen ions, In: Workshop 2011, Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011.
- A8. Černý, F., Šepitka, J., Lukeš, J., Jech, V., Vlčák, P.: Nanoindentation Testing of Ti6Al4V nanolayers modified by ion beam methods, In: Nanomechanical testing in materials research and development, Brooklyn: ECI Engineering Conferences International, 2011, s. 41.
- A9. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Horažďovský, T., Konvičková, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Praha 6, CZ, Držák pro implantaci za zvýšené teploty. ČR. Užité vzor 23377. Uděleno 6. 2. 2012.
- A10. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Horažďovský, T., Konvičková, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Praha 6, CZ, Skener na mapovanie iónového prúdu, SK, Užité vzor 6224. Uděleno 25. 7. 2012.
- A11. Tischler, D., Budinská, Z., Vlčák, P., Štěpánek, I.: Nanoindentation Test for DLC Coating Analysis, In: Materials Engineering, 2011, vol. 18, no. 2, s. 105-109. ISSN 1335-0803.
- A12. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Horažďovský, T., Konvičková, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Praha 6, CZ, Skener iontového proudu, ČR, Užité vzor 22559. Uděleno 8. 8. 2011.
- A13. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Horažďovský, T., Konvičková, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Držák pro implantaci za zvýšené teploty. ČR. Funkční vzorek. Uděleno 2011.

-
- A14. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Horažďovský, T., Konvičková, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Skener iontového proudu. ČR. Funkční vzorek. Uděleno 2010.
- A15. Černý, F., Jech, V., Vlčák, P., Horažďovský, T., Konvičková, S.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Držák s měřicí elektrodou. ČR. Funkční vzorek. Uděleno 2010.
- A16. Horažďovský, T., Jech, V., Vlčák, P., Černý, F.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Control of scanning of ion current density, Software, 2010.
- A17. Horažďovský, T., Jech, V., Vlčák, P., Černý, F.: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Control of process of ion implantation and registration of technological parameters, Software, 2010.
- A18. Černý, F., Vlčák, P., Jech, V., Konvičková, S.: Properties of a-C:H thin film with silicon interlayer, In: World Academy of Science, Engineering and Technology, Paris: Academic Science Research, 2010, vol. 6, no. 71, ISSN 1307-6892, s. 54-55.

Seznam obrázků

Obr. 1: Interakce energetických atomů s pevnou látkou [2].....	4 -
Obr. 2: Princip metody IBM (statický mód) [7].....	7 -
Obr. 3: Balistické interakce energetického atomu s pevnou látkou [7].....	8 -
Obr. 4: IBM Cr s Si substrátem [7].....	9 -
Obr. 5: Uspořádání metody IBAD [7].....	12 -
Obr. 6: Schéma procesu IBAD [7].....	13 -
Obr. 7: Mikrostrukturální vývoj tenkého povlaku [7].....	15 -
Obr. 8: Schematické znázornění dosahů R , R_v , R_p [70].....	19 -
Obr. 9: Schéma binární srážky energetického atomu s atomem pevné látky [70].....	20 -
Obr. 10 Schematické znázornění závislosti jaderné a elektronové brzdné schopnosti na rychlosti energetických atomů (iontů) [2].....	22 -
Obr. 11: Tři různé mikrostruktury slitiny Ti6Al4V [88].....	29 -
Obr. 12: Průběhy koeficientu tření nemodifikované a modifikované slitiny Ti6Al4V [94].....	34 -
Obr. 13: Průběh koef. tření vzorků implantovaných v nekontaminované a kontaminované atmosféře [99].....	35 -
Obr. 14: Porovnání experimentálních koncentračních profilů dusíku [99].....	36 -
Obr. 15: Závislost koeficientu tření a rychlosti opotřebení na koncentraci Ag příměsi [65].....	39 -
Obr. 16: Aparatura umožňující metodu LE IBAD.....	44 -
Obr. 17: Pohled na komoru aparatury LE IBAD.....	45 -
Obr. 18: Detailní pohled na vypařovací zařízení a na rotační manipulátor.....	46 -
Obr. 19: Schéma experimentálního uspořádání simultánní metody IBAD.....	46 -
Obr. 20: Sestava a uspořádání grafitového terče ve vložce kelímku.....	47 -
Obr. 21: Aparatura umožňující metodu HE IBAD.....	48 -
Obr. 22: Pohled do vakuové komory aparatury HE IBAD.....	49 -
Obr. 23: Vyhřívaný rotační manipulátor.....	50 -
Obr. 24: Uchycení vzorků pro implantaci za zvýšené teploty.....	50 -
Obr. 25: Schéma experimentálního uspořádání implantace dusíkových atomů.....	51 -
Obr. 26: Indentační křivka.....	55 -
Obr. 27: Princip tribometru pin on disc [42].....	56 -
Obr. 28: Leštění vzorků.....	57 -
Obr. 29: Ultrazvuková čistička.....	58 -
Obr. 30: Schéma povlaku s wolframovou podvrstvou.....	61 -
Obr. 31: Schéma skladby multivrstvého povlaku.....	63 -
Obr. 32: Koncentrační profily dusíku stanovené metodou RBS.....	65 -
Obr. 33: Koncentrační profily uhlíku stanovené metodou RBS.....	66 -
Obr. 34: Vzájemná korelace koncentračních profilů uhlíku a dusíku stanovených metodou RBS.....	67 -
Obr. 35: Koncentrační profily prvkového zastoupení v povrchové oblasti vzorku B1.....	67 -
Obr. 36: Koncentrační profily prvkového zastoupení v povrchové oblasti vzorku B2.....	68 -
Obr. 37: Rozložení energií s jakou ionty vstupují do Ti substrátu po průletu uhlíkovou vrstvou.....	70 -
Obr. 38: Porovnání experiment. koncentračního profilu dusíku vzorku A1 s teoretickými profily.....	71 -

Obr. 39: Porovnání experiment. koncentračního profilu dusíku vzorku A2 s teoretickými profily	- 72 -
Obr. 40: Porovnání experimentál. koncentračního profilu uhlíku vzorku A1 s teoretickým profilem	- 73 -
Obr. 41: Porovnání experimentál. koncentračního profilu uhlíku vzorku A2 s teoretickým profilem	- 73 -
Obr. 42: Teoretická distribuce komponent multivrstvého povlaku	- 74 -
Obr. 43: Difrakční diagramy vzorků skupiny B	- 75 -
Obr. 44: Difrakční diagramy vzorků skupiny C	- 75 -
Obr. 45: Ramanova spektra vzorků skupiny A	- 76 -
Obr. 46: Ramanova spektra vzorků skupiny B	- 77 -
Obr. 47: Vzájemná korelace Ramanových spekter vzorků skupiny A a B	- 78 -
Obr. 48: Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny A	- 79 -
Obr. 49: Hloubkové profily redukovaného modulu pružnosti vzorků skupiny A	- 80 -
Obr. 50: Snímky testované oblasti povrchu vzorků skupiny B	- 81 -
Obr. 51: Hloubkové profily indentační tvrdosti vzorků skupiny B	- 81 -
Obr. 52: Hloubkové profily redukovaného modulu pružnosti vzorků skupiny B	- 82 -
Obr. 53: Průběh koeficientu tření vzorků skupiny A	- 83 -
Obr. 54: Průběh koeficientu tření vzorků skupiny B	- 84 -
Obr. 55: Průběh koeficientu tření vícekomponentního multivrstvého povlaku	- 85 -
Obr. 56: Průběh koeficientu tření nemodifikovaného substrátu Ti6Al4V	- 86 -

Seznam tabulek

Tabulka 1: Výhody a nevýhody metody IBM oproti iontové implantaci	- 10 -
Tabulka 2: Chemické složení a mechanické vlastnosti slitiny Ti6Al4V	- 57 -
Tabulka 3: Depoziční parametry tenké vrstvy na bázi uhlíku vytvořené sekvenční metodou IBAD	- 60 -
Tabulka 4: Depoziční parametry povlaku na bázi uhlíku vytvořeného simultánní metodou IBAD	- 62 -
Tabulka 5: Depoziční parametry při napařování multivrstvého povlaku	- 64 -
Tabulka 6: Základní parametry vícekomponentního multivrstvého povlaku	- 64 -
Tabulka 7: Charakteristika vzorků	- 65 -
Tabulka 8: Zastoupení fází v povrchové oblasti vzorků skupiny A	- 74 -
Tabulka 9: Vyšetřované mechanické vlastnosti jednotlivých vzorků	- 82 -
Tabulka 10: Koeficient tření jednotlivých vzorků zaznamenaný na konci třecího testu	- 86 -

Seznam symbolů, cizích slov a zkratek

a	– stínící poloměr
a_0	– mřížková konstanta
a_B	– Bohrov stínící poloměr
c_{II}	– koncentrace intersticiál
c_{IV}	– koncentrace vakancí
c_n	– koncentrace poruch
c_S	– koncentrace náhodně rozmístěných pastí
CVD	– Chemical Vapour Deposition
D	– difuzní koeficient
$(dE/dx)_c$	– celková brzdná schopnost
$(dE/dx)_e$	– elektronová brzdná schopnost
$(dE/dx)_j$	– jaderná brzdná schopnost
D_0	– frekvenční faktor
D_{irr}	– difuzní koeficient radiačně stimulované difuze
DLC	– Diamond Like Carbon
DRM	– Dynamic Recoil Mixing
$d\sigma$	– diferenciální účinný průřez
E	– energie energetického atomu (iontu)
E_n^M	– energie na migraci bodové poruchy
E_n^F	– energie na vytvoření bodové poruchy
e	– elementární náboj
E_{ave}	– průměrná energie vynaložená na atom
E_{ion}	– průměrná energie energetických atomů (iontů)
E_r	– redukovaný modul pružnosti
f	– korelační faktor
f_{II}	– korelační faktor intersticiál
f_{IV}	– korelační faktor vakancí
FCVA	– Filtered Cathodic Vacuum Arc
GDOES	– Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
GDOS	– Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
GDS	– Glow Discharge Spectrometer
H	– volná entalpie systému

HA	– hydroxyapatit
h_c	– indentační hloubka
HE IBAD	– High Energy Ion Beam Asisted Deposition
H_{IT}	– indentační tvrdost
I	– ionizační energie
IAC	– Ion Assisted Coating
IAD	– Ion Assisted Deposition
IBAD	– Ion Beam Assisted Deposition
IBED	– Ion Beam Enhanced Deposition
IBM	– Ion Beam Mixing
I_e	– střední excitační energie
IVD	– Ion Vapour deposition
J_A	– hustota toku deponovaných atomů
J_I	– hustota toku energetických atomů (iontů)
j_i	– hustota iontového proudu
J_r	– hustota toku atomů zbytkových plynů
k	– Boltzmannova konstanta
$K_{II,IV}$	– rychlost tvorby intersticiál a vakancí
LE IBAD	– Low Energy Ion Beam Asisted Deposition
m	– hmotnost elektronu
M_1	– hmotnost energetického atomu (iontu)
M_2	– hmotnost atomu pevné látky
Me-DLC	– Metal-containing DLC
$N(x)$	– atomová koncentrace implantované nebo difundované příměsi v hloubce x
$N(x,t)$	– atomová koncentrace implantované nebo difundované příměsi v hloubce x
N_0	– atomová hustota pevné látky
p	– srážkový parametr
P	– reziduální tlak plynů
PACVD	– Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition
PIII	– Plasma Immersion Ion Implantation
PSII	– Plasma Source Ion Implantation
PVD	– Physical Vapour Deposition
Q	– množství promísených atomů; aktivační energie
R	– dosah (dolet) energetického atomu

r	– obecná souřadnice vyjadřující průběžnou vzdálenost mezi interagujícími atomy
RBS	– Rutherford Back-Scattering
RE IBAD	– Reactive Ion Beam Asisted Deposition
RED	– Radiation Enhanced Diffusion
R_i	– poměr hustot toků dopadajících energetických a deponovaných atomů
R_p	– promítnutý dosah, střední hodnota Gaussova rozdělení
R_v	– vektorový dosah
ΔR_p	– směrodatná odchylka Gaussova rozdělení
S_A	– pravděpodobnost ulpění deponovaných atomů
$S_e(E)$	– brzdny účinný průřez pro elektronovou brzdnu schopnost
$S_j(E)$	– brzdny účinný průřez pro jadernou brzdnu schopnost
S_r	– pravděpodobnost ulpění atomů zbytkových plynů
t	– čas
T	– kinetická energie předaná atomu substrátu; teplota
TEOLED	– Top-Emitting Organic Light-Emitting Diode
T_m	– teplota tání deponovaného materiálu
T_{max}	– maximální kinetická energie předaná atomu substrátu
T_n	– minimální kinetická energie předaná atomu substrátu
T_s	– teplota substrátu
UHMWPE	– Ultra-HighMolecular Weight Polyethylene
v	– rychlost energetického atomu
$V(r)$	– interakční potenciál
v_0	– předexponenciální faktor
v_I	– počáteční rychlost energetického atomu
v_{II}	– frekvence přeskoiku intersticiál
v_{IV}	– frekvence přeskoiku vakancí
v_2	– rychlost odraženého atomu pevné látky
v_n	– frekvence přeskoiku poruch
$V_{TF}(r)$	– Thomasův – Fermiho stíněný potenciál
x	– souřadnice na ose x
XPS	– X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	– X-ray diffraction
Y	– výtěžek rozprašování
Z_1	– atomové číslo energetického atomu

Z_2	– atomové číslo atomu pevné látky
α	– množství rekombinací mezi intersticiálními a vakancemi
Φ	– fluence
φ	– úhel rozptylu
$\Phi(r,a)$	– stínící funkce
μ	– koeficient tření
π	– matematická konstanta (Ludolfovo číslo)
σ	– srážkový účinný průřez
ζ	– úhel odrazu terčového atomu (atomu pevné látky)

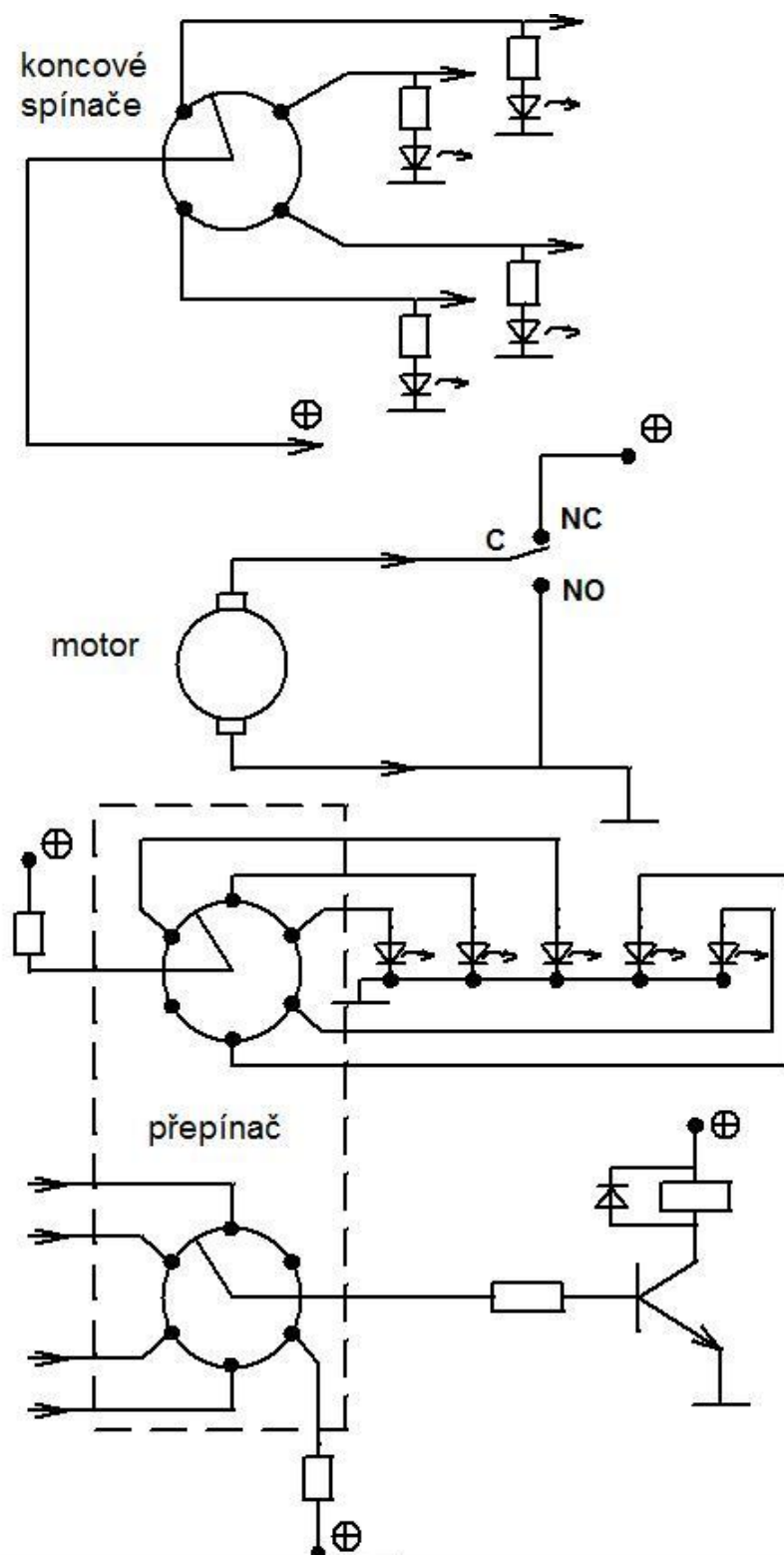
Přílohy

Seznam příloh

Příloha 1	- 111 -
Příloha 2	- 112 -
Příloha 3	- 113 -
Příloha 4	- 114 -
Příloha 5	- 115 -
Příloha 6	- 116 -
Příloha 7	- 117 -

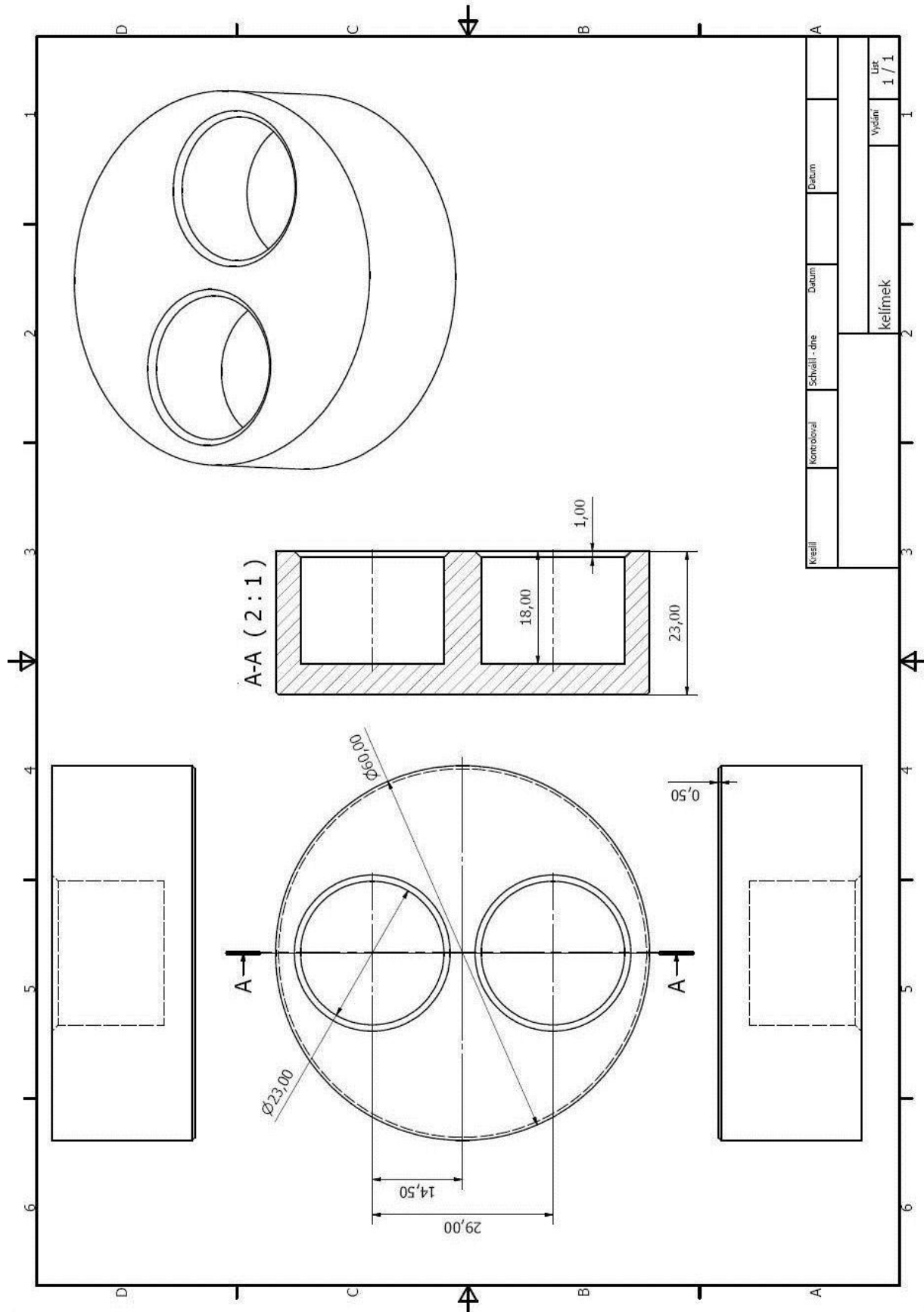
Příloha 1

Zjednodušené schéma zapojení polohování rotačního kelímku.



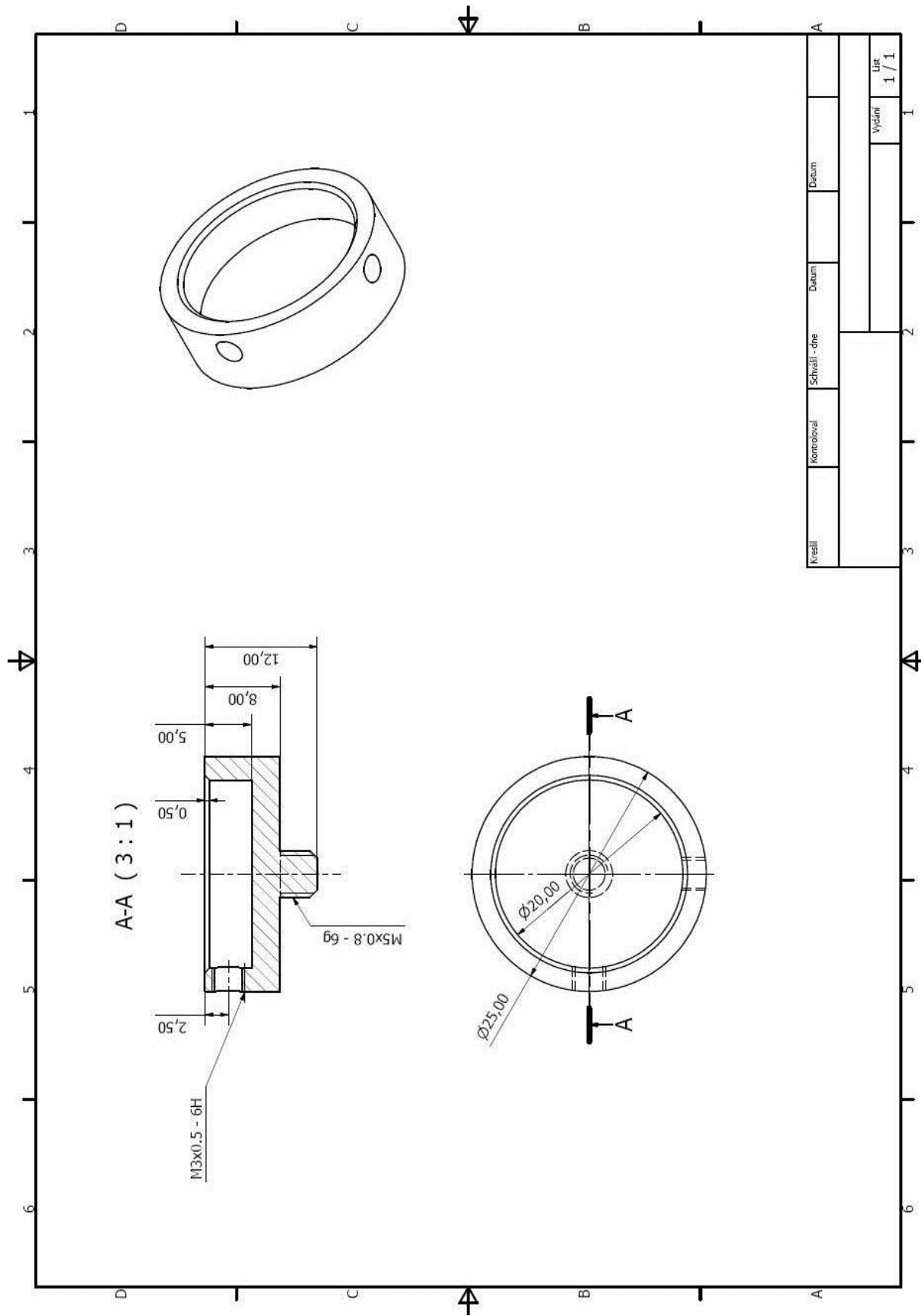
Příloha 2

Výkres grafitové vložky kelímku pro umístění více druhů zdrojového materiálu.



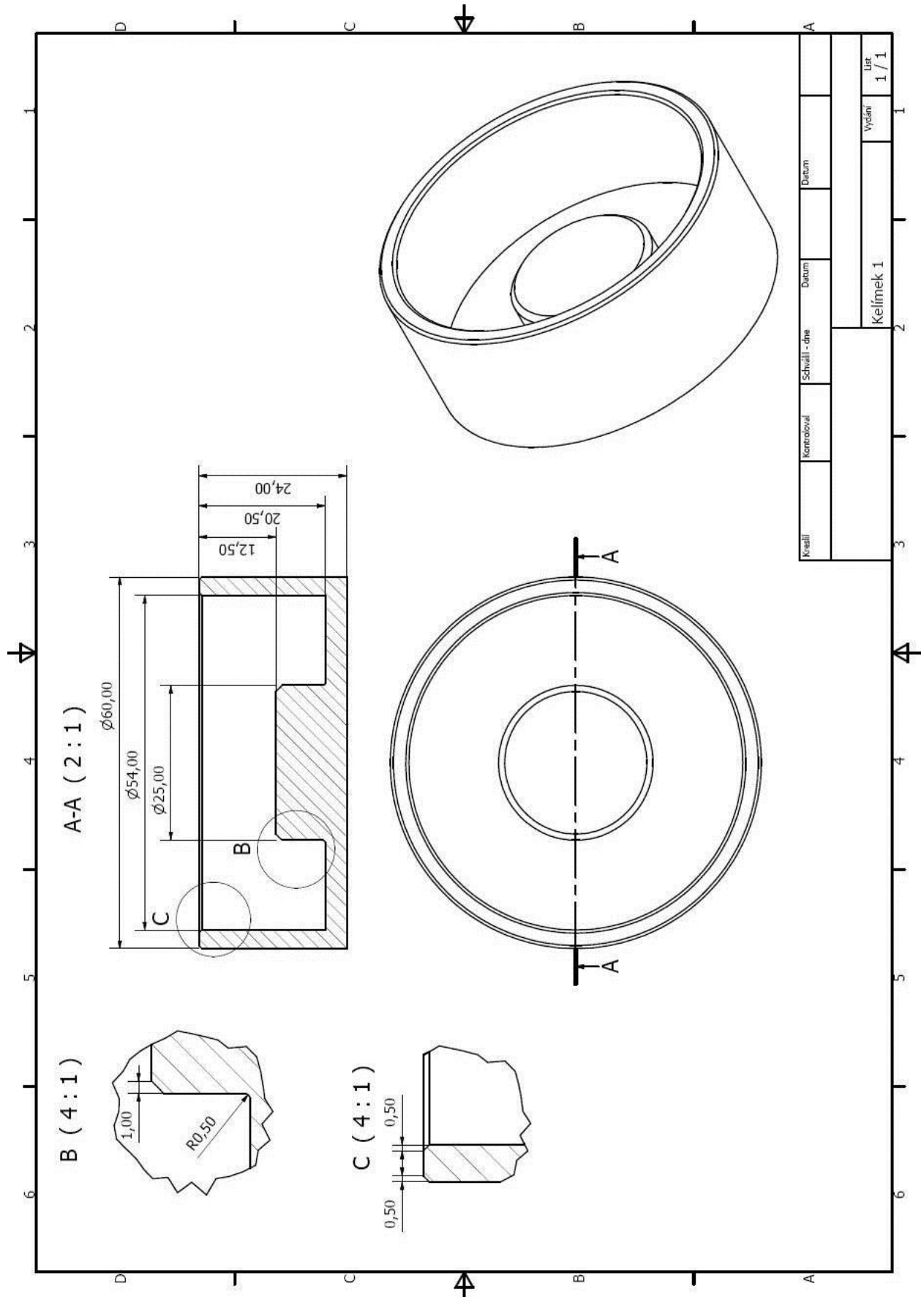
Příloha 3

Výkres hliníkového pouzdra pro uchycení vzorků.



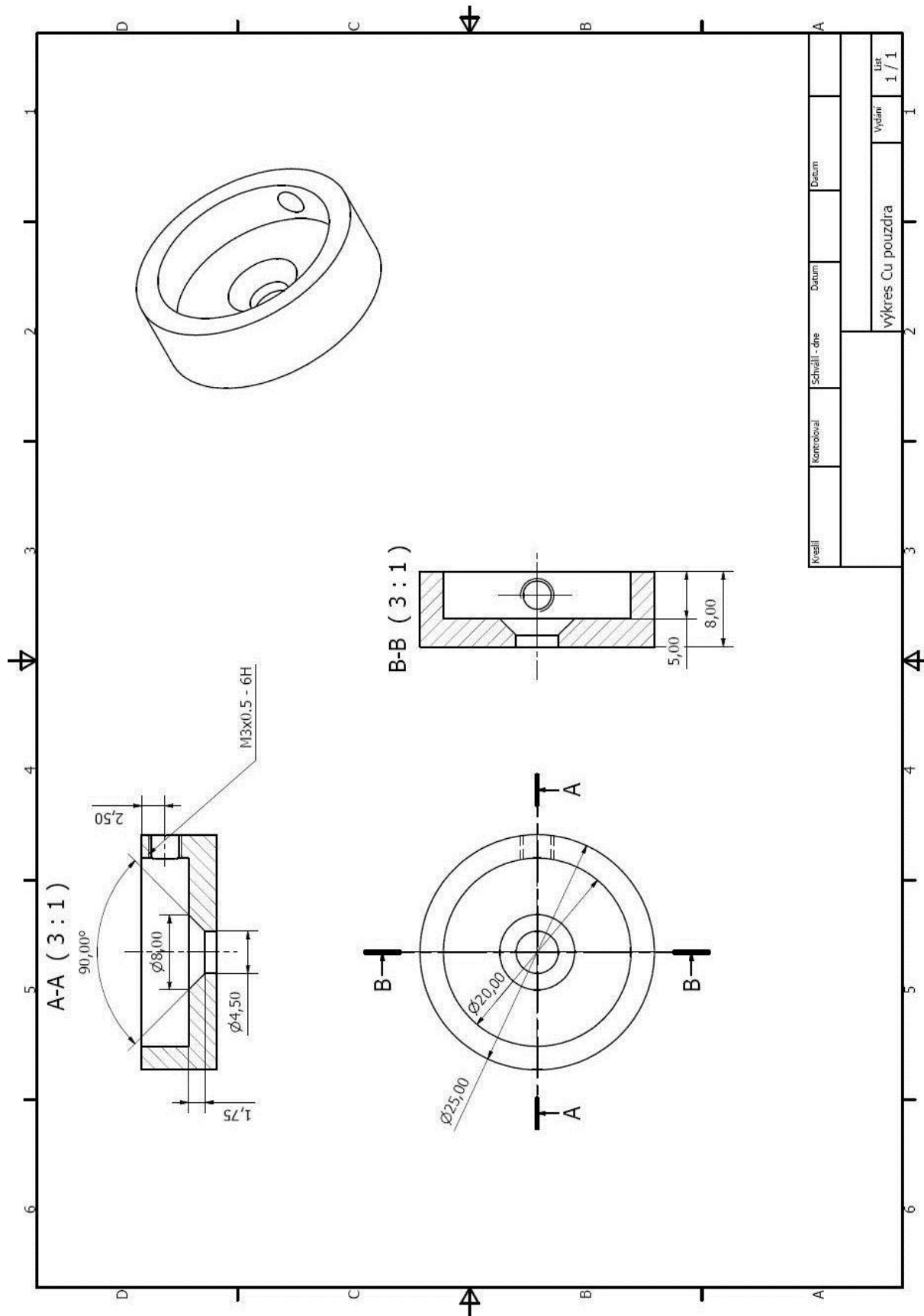
Příloha 4

Výkres grfitové vložky kelímku pro rovnoměrné odpařování grafitu za rotace.



Příloha 5

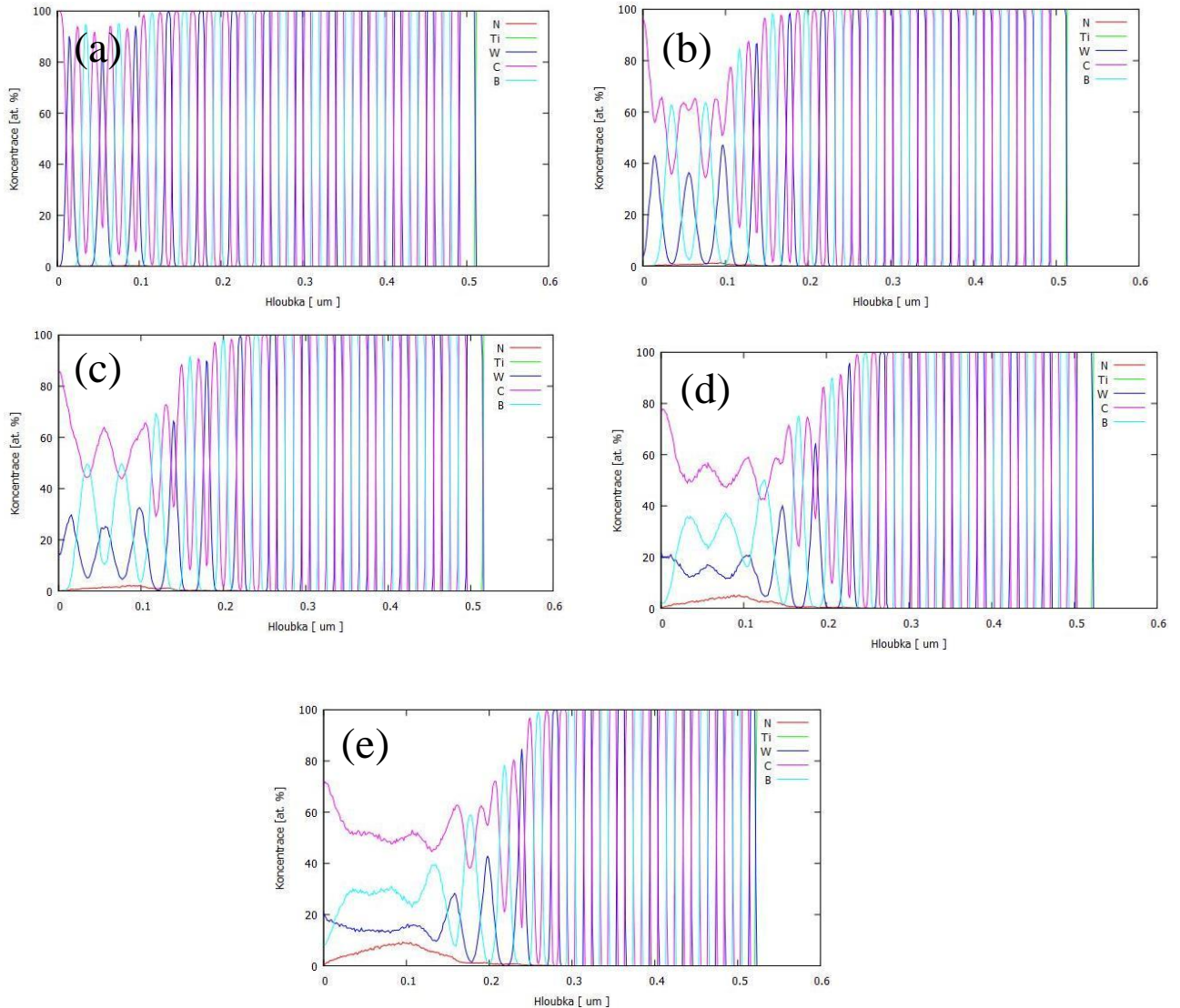
Výkres měděného pouzdra pro uchycení vzorků při implantaci za zvýšené teploty.



Kreslil	Kontroloval	Schválil - dle	Datum	Datum	Datum	Datum	
výkres Cu pouzdra						Vydání	Líst
						1 / 1	1

Příloha 6

Vývoj distribuce prvků vícekomponentního multivrstvého povlaku při simulované implantaci dusíkových atomů programem TRIDYN. Obrázky ukazují vývoj koncentrace prvků multivrstvy po implantaci atomů dusíku s energií (45 a 90) keV v poměru 6:1 o fluenci $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – (a), $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ – (b), $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ – (c), $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ – (d), $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ – (e).



Příloha 7

Simulované rozložení energií dusíkových iontů implantovaných do substrátu z Ti po průletu tenkou uhlíkovou vrstvou 20 nm – (a) a 40 nm – (b).

