

Abstrakt:

Tato práce je věnována studiu mikrostruktury a vlastností M-Al-(Si-)N nanokrystalických tvrdých povlaků a nanokompozitních tenkých vrstev, deponovaných napařováním v katodovém oblouku (CAE), kombinací metod elektronové mikroanalýzy, difrakce rentgenového záření, transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (TEM / HRTEM) a měřením mikrotvrdosti. Šest sérií vzorků, lišících se typem přechodového kovu (Cr, Ti and Zr) a množstvím Al a Si v závislosti na pozici substrátu vzhledem ke katodám, bylo deponováno CAE procesem v depozičním přístroji π -80 vyrobeném firmou Platit AG.

Ve všech studovaných povlacích byly určeny základní mikrostrukturní parametry, jmenovitě chemické a fázové složení, zbytková napětí, preferenční orientace krystalitů, velikost koherentně difraktujících domén a vzájemná desorientace krystalitů. Odvozené mikrostrukturní parametry byly korelovány s mechanickými vlastnostmi vrstev – mikrotvrdostí. Následně byl vytvořen mikrostrukturní model vývoje nanokrystalických tvrdých povlaků a nanokompozitních tenkých vrstev.

V závislosti na chemickém složení vzorků existují ve studovaných vrstvách tři oblasti lišící se fázovým složením. Ve vzorcích s nejvyšší koncentrací přechodového kovu existuje pouze jediná – kubická plošně centrovaná (kpc) $M_{1-x-y}Al_xSi_yN$ fáze. Se vzrůstající koncentrací Al se ve vzorcích vytváří druhá krystalická fáze – wurtzitický AlN, přičemž v této oblasti obě fáze kpc a w-AlN koexistují. Konečně ve vzorcích s nejvyšší koncentrací Al existuje pouze w-AlN fáze. Ve vzorcích obsahujících Si jsou, pro nízké koncentrace křemíku, atomy křemíku rozpuštěny v kpc fázi (obsazují atomové pozice v kpc struktuře) a se vzrůstajícím obsahem Si vytvářejí třetí, amorfní Si_xN_y , fázi. Fázové složení a limity fázové koexistence silně závisí na typu přechodového kovu.

Ve všech studovaných vrstvách nebyl pozorován gradient zbytkových napětí, gradient mřížového parametru ani stříhová napětí, přičemž ve všech vrstvách existuje pouze dvouosé, rotačně symetrické, kompresivní zbytkové napětí. Elastická anizotropie kpc krystalitů se ve vzorcích snižuje s rostoucí koncentrací Al a Si, přičemž v Ti-Al-(Si-)N vrstvách byl pokles anizotropie se vzrůstající koncentrací Al a Si lineární. V Cr-Al-(Si-)N a Zr-Al-(Si-)N vrstvách byl pozorován výrazně vyšší vliv Si na relaxaci elastické anizotropie - tedy přechodu od elasticky anizotropního stavu do elasticky izotropního stavu kpc krystalitů. Elastická anizotropie kpc krystalitů těchto vrstev byla vysoká ve vzorcích bez Si i pro vzorky s velkým podílem w-AlN fáze, zatímco ve vzorcích obsahujících Si elastický anizotropní faktor konvergoval k 1 pro vrstvy s převládajícím podílem w-AlN fáze a kpc krystality se jevily jako elasticky izotropní.

Ve všech studovaných M-Al-(Si-)N vrstvách byla pozorována silná preferenční orientace krystalitů - textura. V kpc krystalitech Cr-Al-(Si-)N a Ti-Al-(Si-)N vrstev byl $\langle 111 \rangle$ krystalografický směr a v Zr-Al-(Si-)N vzorcích $\langle 100 \rangle$ krystalografický směr přednostně orientovaný kolmo k povrchu vzorku. S rostoucí koncentrací Al a Si se hlavní texturní směr kpc krystalitů ukláněl od směru kolmého k povrchu vzorku. Dále byla v Cr-Al-(Si-)N a Ti-Al-(Si-)N vrstvách pozorována silná tří-dimenzionální preferenční orientace kpc krystalitů, kterou bylo možné popsat jako koexistenci out-of-plane a in-plane texturních komponent. Vývoj textury v kpc krystalitech zkoumaných povlaků byl studován a detailně popsán v závislosti na depoziční geometrii, fázovém složení, zbytkovém napětí a elastické anizotropii.

Velikosti klastrů a krystalitů zkoumaných M-Al-(Si-)N vrstev byly určeny z rozšíření difrakčních linií a potvrzeny pomocí TEM a HRTEM. Velikost klastrů, získaná z rozšíření difrakčních linií, se zásadně neměnila se změnami obsahu Al a Si. Rostoucí obsah Al měl nicméně za následek redukci velikostí kpc krystalitů a vzrůst jejich vzájemné desorientace. Zřetelný nárůst desorientace kpc krystalitů byl pozorován ve vzorcích, v nichž se objevila w-

AlN fáze. Navíc vzrůstající objemový podíl w-AlN urychlil redukci velikosti kpc krystalitů. Přidání Si taktéž urychlilo redukci velikosti kpc krystalitů v Cr-Al-Si-N a Ti-Al-Si-N vrstvách. Pro koncentrace Si vyšší než přibližně 4 at.%, vzájemná desorientace kpc krystalitů překonala limit jejich parciální koherence pro RTG záření v Cr-Al-Si-N a Ti-Al-Si-N vzorcích. Kpc krystality v těchto vrstvách již nebyly pro RTG záření parciálně koherentní, na rozdíl od Zr-Al-Si-N vrstev, v nichž kpc krystality zůstaly parciálně koherentní i pro vyšší koncentrace Si.

Mikrotvrдость se ve všech studovaných M-Al-(Si-)N vzorcích zvyšovala s rostoucím obsahem Al až po dosažení maxima a následně opět klesala se vzrůstajícím obsahem Al ve vrstvách. Koncentrace Al, pro niž bylo pozorováno maximum tvrdosti vrstev, klesala se vzrůstajícím intrinsickým mřížovým parametrem jednotlivých binárních nitridů přechodových kovů. Přidání Si mělo za následek mírný posuv maxima tvrdosti k nižším koncentracím Al v případě Cr-Al-Si-N a Ti-Al-Si-N vrstev, zatímco koncentrace Al, pro niž bylo pozorováno maximum tvrdosti v Zr-Al-Si-N a Zr-Al-N vrstvách, byla přibližně shodná. Vzorky s maximální tvrdostí obsahovaly dvě krystalické fáze, kpc fázi a w-AlN, v přibližně stejném objemovém poměru, což dokazuje hypotézu, že tvorba nanokompozitů je zodpovědná za vysokou tvrdost M-Al-(Si-)N vrstev deponovaných CAE procesem.

V této práci bylo ukázáno, že prvkové a fázové složení, zbytkové napětí. Preferenční orientace krystalitů, velikost a parciální koherence nanokrystalitů zásadním způsobem ovlivňují mechanické vlastnosti povlaků. Fundamentální roli hrají prvkové a implicitně fázové složení, neboť bylo ukázáno, že nejvyšší tvrdost vykazovaly vrstvy obsahující dvě krystalické fáze (kpc a w-AlN fázi), v nichž byly krystality kpc fáze parciálně koherentní. Ve vzorcích s parciálně koherentními kubickými krystality byly krystality kpc a w-AlN fází vzájemně orientovány (propleteny), což je nutné pro transfer (přenos) lokální krystalografické orientace ve vrstvách, která je nutná pro parciální koherenci kubických krystalitů, a která současně přispívá ke tvorbě intrinsických mřížových napětí. Intrinsická mřížová napětí, která zvyšují tvrdost vrstev, jsou důsledkem rozdílných mezirovinných vzdáleností v obou strukturách (kpc a w-AlN fázi), mají-li krystality těchto dvou fází vhodnou vzájemnou orientaci. Ve vzorcích s nekoherentními krystality jsou sousední krystality odděleny amorfní fází, přes kterou nemůže docházet k přenosu krystalografické orientace mezi sousedními krystality, a která také zabraňuje tvorbě intrinsických mřížových napětí na hranicích krystalitů. Nicméně malé množství amorfní Si_xN_y fáze obsažené ve vzorcích, ve kterých jsou kpc krystality stále parciálně koherentní, může mít také pozitivní vliv na vyšší tvrdost vrstev, neboť amorfní fáze může absorbovat lokální deformace a napětí, které by jinak mohli vést ke tvorbě a šíření trhlin v krystalických fázích. Tento jev vysvětluje nárůst tvrdosti ve Cr-Al-Si-N a Ti-Al-Si-N vrstvách v porovnání se vzorky neobsahujícími Si. Konečně vliv velikosti krystalitů na tvrdost vrstev byl evidentní ve všech zkoumaných M-Al-(Si-)N povlacích.